Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie
herausgegeben von Professor Dr. A. Eucken, Göttingen

Band 21 Heft 3

Serie A und B

Lichtzerstreuung, Kerreffekt und Molekülstruktur

Dr. G. Briegleb und Prof. Dr. K. L. Wolf

Mit 13 Abbildungen

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a

1931

Inhaltsverzeichnis

Bei den sog. nichtpolaren, also vor allem bei den organischen Molekülen tritt deren Aufbau aus elektrisch geladenen Teilchen in ihren physikalischen und vor allem chemischen Eigenschaften meist so schwach hervor, daß z. B. die Strukturchemie in der organischen Chemie sich ohne Berücksichtigung dieses elektrischen Aufbaues zu ihrem heutigen hohen Stand ausbilden konnte. Wenn nun heute an der Realität dieses elektrischen Grundcharakters auch kein Zweifel mehr möglich ist, so sind doch die Versuche, Struktur und Eigenschaften der Moleküle von der Einzelladung ausgehend zu verstehen, wenn wir von Wasserstoff absehen, bei den nichtpolaren Molekülen im allgemeinen über formale Aussagen noch nicht hinausgekommen. Um so wichtiger ist es deshalb, daß wir jetzt in der Lage sind, die wesentlichsten elektrischen Eigenschaften der Moleküle experimentell zu bestimmen, und so nicht nur Aufschluß über die Struktur einzelner Moleküle zu erhalten, sondern auch eine Basis für eine halbempirische Theorie des elektrischen Aufbaues der nichtpolaren Moleküle. Allerdings ist hierzu meist eine Kombination verschiedener meßbarer Erscheinungen erforderlich, wenn man willkürliche Annahmen bei der Auswertung des Materials möglichst ausschalten will. Eine solche Kombination, die schon recht weit in die Einzelheiten führt, ist die Verknüpfung von Resultaten von Bestimmungen der Molrefraktion (Polarisierbarkeit), der Molekularpolarisation (Dipolmoment), der Depolarisation des gestreuten Lichts und des elektrooptischen Kerreffekts (Anisotropie der Polarisierbarkeit, Lage des Moments im Molekül). Über die Grundlage dieser ebengenannten Erscheinungen sowie über die Auswertung des diesbezüglichen experimentellen Materials soll im folgenden eingehender berichtet werden. Dabei sollen die die Molekularrefraktion und Molekularpolarisation betreffenden Fragen nur im Überblick[1]) und nur so weit behandelt werden, als es das Verständnis des folgenden erfordert, während auf die Depolarisation des Streulichts und den Kerreffekt ausführlicher eingegangen werden soll und das Hauptziel in der Verknüpfung aller dieser Erscheinungen im Hinblick auf die daraus zu erhaltenden Aussagen über

[1]) Näheres hierüber siehe z. B. in den Artikeln von G. Jaffé im „Handbuch der Experimentalphysik“ Bd. XIX, 1928; von K. L. Wolf und K. F. Herzfeld im „Handbuch der Physik“ Bd. XX, 1928; von H. Sack in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften“ Bd. VIII, 1929 und in dem Buch von P. Debye: „Polare Molekeln“, Leipzig 1929.

den Bau der Moleküle bestehen soll[1]). Auf den Zusammenhang der auf dem letztgenannten Wege erhaltenen Resultate mit anderen geeigneten Befunden, etwa solcher aus Messungen der Banden- und Ramanspektren oder der Rotationsdispersion, soll im Text an geeigneter Stelle nach Möglichkeit öfter verwiesen werden.

I. Polarisierbarkeit und Dipolmoment

Wenn wir generell davon ausgehen, daß die Moleküle aus elektrisch geladenen Teilen aufgebaut sind, so haben wir in erster Linie nach der Verteilung und der Beweglichkeit dieser Ladungen im Molekül zu fragen. Dabei haben wir von vornherein zwei Klassen von Molekülen zu unterscheiden: Solche mit und solche ohne permanentes Dipolmoment, d. h. solche, bei denen der Schwerpunkt der positiven und negativen Ladung im Molekül zusammenfällt und solche, bei denen das nicht der Fall ist. Wenn wir nun die elektrischen Eigenschaften der Moleküle studieren wollen, tun wir dies am besten, indem wir diese einem äußeren elektrischen Feld aussetzen. Beschränken wir uns dabei zunächst einmal auf dipollose Moleküle! Bei diesen fällt, wie gesagt, der Schwerpunkt der negativen und positiven Elektrizität im Molekül zusammen. Werden aber Moleküle dieser Art einem äußeren elektrischen Felde ausgesetzt, so werden sie unter dem Einfluß dieses Feldes polarisiert. Das heißt, daß unter dem Einfluß des äußeren Feldes der Schwerpunkt der beiden Ladungen im Molekül etwas verlagert wird, derart, daß das vorher unpolare Molekül polar wird. Die Größe dieser Polarität wird charakterisiert durch Angabe der Größe des induzierten Dipolmomentes, das definiert ist durch das Produkt aus Ladung mal Abstand der beiden elektrischen Pole im Molekül. Wir wollen diese Größe, das induzierte Moment, mit $\mathfrak{p}$ bezeichnen, und müssen es im folgenden gut auseinanderhalten von dem permanenten Moment, das wir μ nennen werden. Der Unterschied zwischen beiden besteht, wie noch einmal wiederholt sei, darin, daß das permanente Moment eine Eigenschaft des freien Moleküls ist, die durch Anlegen eines äußeren Feldes sich praktisch nicht ändert. Im Gegensatz hierzu entsteht das induzierte Moment erst bei Anlegen des äußeren Feldes, um, sobald dieses nicht mehr wirksam ist, wieder zu verschwinden. Das induzierte Moment ist dementsprechend eine Funktion der am Molekül angreifenden Feldstärke $\mathfrak{E}$. Und zwar setzt man, wie hier nicht näher begründet werden soll,

$$\mathfrak{p} = \alpha \mathfrak{E}. \tag{1}$$

[1]) Die diesbezügliche Literatur ist im folgenden gegeben, soweit sie uns bis September 1930 bekannt war.

Der Proportionalitätsfaktor α mißt die Größe des induzierten Momentes im Felde der Stärke 1. Er wird Polarisierbarkeit genannt.

Es läßt sich weiterhin zeigen, daß die Polarisierbarkeit α mit der

$$\text{Molekularrefraktion} \quad R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

bzw. mit der

$$\text{Molekularpolarisation} \quad P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d}$$

zusammenhängt. Es ist nämlich

$$= R \cdot \frac{3}{4\pi N_L} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{}{4\pi N} \tag{2}$$

(N_L = Loschmidtsche Zahl pro Mol, N = Loschmidtsche Zahl pro cm^3). Die Molrefraktion und damit α sind danach ebenso wie der Brechungsindex n frequenzabhängig. Und zwar wird die Abhängigkeit der Molrefraktion von der Wellenlänge λ ($\lambda = c/\nu$) nach der Dispersionstheorie dargestellt durch die Beziehung

$$R = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2}. \tag{3}$$

Darin bedeuten die ν_i die verschiedenen Absorptionsfrequenzen, deren Stärke durch die zugehörigen Konstanten C_i bestimmt ist. Die Polarisierbarkeit im statischen Feld kann durch Extrapolation der für verschiedene Wellenlängen (im sichtbaren, ultravioletten und ultraroten Spektralgebiete) bestimmten Molrefraktion auf unendlich lange Wellenlängen gewonnen werden. Die so extrapolierten Werte der Molrefraktion sollten auf Grund der Maxwellschen Relation ($n^2 = \varepsilon$) identisch sein mit den aus Dielektrizitätskonstantenmessungen im statischen Feld gewonnenen Werten der Molekularpolarisation P. Es sollte also

$$P = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha_\infty = R_\infty \tag{2a}$$

sein, worin

$$R_\infty = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{d}$$

ist und n_∞ den auf unendlich lange Wellen extrapolierten Brechungsexponenten bedeutet. Die Forderung (2a) ist bei dipollosen Molekülen erfüllt, sofern man nur bei der Extrapolation die Beiträge der ultraroten Eigenfrequenzen zur Molrefraktion, das sogenannte Ultrarotglied [1]),

[1]) Schreibt man in (3) die von ultraroten Eigenfrequenzen ν_{ri} herrührenden Glieder gesondert, also etwa

$$R = \sum_i \frac{C_{0i}}{\nu_{0i}^2 - \nu^2} + \sum_i \frac{C_{ri}}{\nu_{ri}^2 - \nu^2},$$

so stellt der zweite Term das „Ultrarotglied“ der Molarpolarisation dar.

mit in Rechnung setzen kann. Messungen der Brechungsexponenten und Dielektrizitätskonstanten gestatten hier also eine Bestimmung von α und α_∞. Dagegen versagt die Beziehung (2a) bei Dipolmolekülen. Für diese gelten nach Debye[1]) die Beziehungen:

$$R_\infty = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha_\infty \neq P, \tag{2b}$$

$$= \frac{4\pi}{3} N_L \alpha_\infty \quad 4\pi N_L \quad \frac{\mu^2}{3kT} = R_\infty + \frac{4\pi N_L}{3} \frac{\mu^2}{3kT} \tag{4}$$

(μ = permanentes Dipolmoment, k = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur). Beziehung (2) gibt hier wieder die Grundlage zur Bestimmung von α, während man mit Hilfe von (4) aus der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation α_∞ und μ bestimmen kann. Die im folgenden benutzten Werte von α_∞ bzw. n_∞ und von μ sind im Prinzip alle auf Grund der Beziehungen (2a) bzw. (2b) und (4) gewonnen.

Im vorhergehenden ist jedoch bei der Einführung von α eine nicht zulässige Voraussetzung gemacht, indem von der Polarisierbarkeit des Moleküls schlechthin die Rede war, was bedeutet, daß die Moleküle hinsichtlich ihrer Polarisierbarkeit als zentrisch-symmetrisch angesehen werden sollten. Diese Voraussetzung ist aber nicht zulässig. Die Untersuchung der Depolarisation des gestreuten Lichts zeigt vielmehr, daß die Moleküle bezüglich ihrer Polarisierbarkeit anisotrop sind, daß also den Molekülen in verschiedenen Richtungen verschiedene Polarisierbarkeit zukommt. Das durch (2) definierte α mißt dann nur einen Mittelwert und es muß deshalb jetzt auf die Depolarisation näher eingegangen werden.

II. Depolarisation des gestreuten Lichts

Sendet man durch ein Gas einen Strahl natürlichen oder linear polarisierten Lichts, so kann man in Richtung senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung Z des primär eingestrahlten Lichts das von den Gasmolekülen gestreute sekundäre Licht beobachten [s. Abb. 1][2]). Die Analyse dieses Streulichts mit Hilfe eines Nicolschen Prismas läßt es als eine Mischung aus natürlichem und linear polarisiertem Licht erkennen, und zwar ist die

[1]) P. Debye, Handbuch der Radiologie Bd. VI, S. 597 ff., Leipzig 1925.

[2]) An zusammenfassenden Darstellungen über diesen Gegenstand sind zu nennen R. Gans, „Handbuch der Experimentalphysik“ Bd. XIX, 1928, ferner die Monographie von C. V. Raman, „Molecular Diffraction of Light“, Calcutta 1922 und eine letzthin erschienene Monographie von J. Cabannes, „Diffusion Moléculaire de la lumière“, Paris 1929. In der vorliegenden Abhandlung wird nur das in der zum Primärstrahl senkrechten Richtung gestreute Licht betrachtet.

Intensität des durch das Nicolprisma hindurchgehenden Lichts, falls natürliches oder senkrecht zur Ebene von Primär- und Sekundärstrahl, die wir mit E bezeichnen wollen, polarisiertes Licht eingestrahlt wird, am größten, wenn die Schwingungsebene des Nicols senkrecht auf E steht, und am kleinsten, wenn sie in diese Ebene fällt. Das Verhältnis $\Delta = J_p/J_s$ der Intensitäten des in der Ebene E und des senkrecht dazu schwingenden Streulichts ist in hohem Maße von der Beschaffenheit der Gasmoleküle abhängig.

Die Erklärung des Phänomens der Depolarisation des Streulichts ist kurz folgende. Fällt senkrecht zu E polarisiertes Licht auf in bezug auf ihre optische Polarisierbarkeit isotrope Moleküle, so werden in ihnen

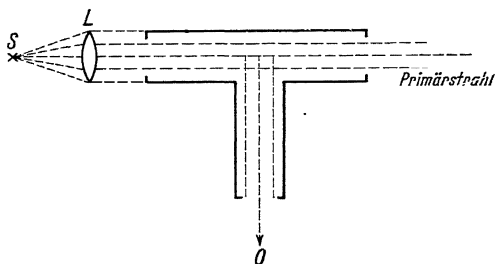



Abb. 1
(S = Lichtquelle, L = Linse, Z = Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahls, O = Beobachter)

in Richtung des elektrischen Vektors des eingestrahlten Lichts periodisch wechselnde Momente erzeugt, die zu Streuschwingungen Anlaß geben, deren Polarisationsebene ebenfalls senkrecht auf E steht. Sind dagegen die Moleküle hinsichtlich ihrer Polarisierbarkeit anisotrop, so schwingen die Ladungen im Molekül nicht mehr parallel zum elektrischen Vektor des einfallenden Lichts, so daß die induzierten Momente Komponenten in der Ebene von Primär- und Sekundärstrahl haben, und zwar wird die Intensität des in dieser Ebene schwingenden Streulichts um so größer, je anisotroper die Moleküle sind. Es ist also Δ ein direktes Maß der molekularen Anisotropie der Polarisierbarkeit. Beschränkt man zunächst die Betrachtungen auf optisch inaktive Moleküle, betrachtet also nur Moleküle mit mindestens rhombischer Symmetrie, so kann man der aus der Existenz der Depolarisation zu folgernden Tatsache, daß die meisten Moleküle bezüglich ihrer Polarisierbarkeit nicht isotrop sind, dadurch gerecht werden, daß man den Molekülen hinsichtlich ihres optischen Verhaltens die Symmetrie eines dreiachsigen Ellipsoids zuschreibt, dessen Achsen mit den Symmetrieachsen des Moleküls zusammenfallen. Bezeichnet man die in diesen drei Hauptachsen im Felde der Stärke 1

induzierten Momente mit b_1, b_2 und b_3, so muß sich, wie aus dem Vorhergehenden ohne weiteres folgt, ein theoretischer Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis J_p/J_s des parallel und senkrecht zur Ebene des Primär- und Sekundärstrahls schwingenden Streulichts und den die Anisotropie charakterisierenden drei Polarisierbarkeiten b_1, b_2 und b_3 ergeben. Die exakte theoretische Behandlung dieses Zusammenhanges der Depolarisation $\varDelta$ mit der molekularen Anisotropie ist für Gase von Born [1]) und Gans [2]) gegeben worden. Nach der Born-Gansschen Theorie [3]) der Depolarisation des Streulichts ist:

$$\frac{10\varDelta}{6-7\varDelta} = \frac{(b_1-b_2)^2+(b_2-b_3)^2+(b_3-b_1)^2}{(b_1+b_2+b_3)^2} = \frac{(b_1-b_2)^2+(b_2-b_3)^2+(b_3-b_1)^2}{(3\alpha)^2} \tag{5}$$

Dabei ist

$$\frac{b_1+b_2+b_3}{3} = \alpha = \frac{n-1}{2\pi N} \tag{6}$$

[da für Gase $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ durch $^2/_3\,(n-1)$ ersetzt werden darf].

Falls man den Molekülen hinsichtlich ihrer Polarisierbarkeit Rotationssymmetrie zuschreiben kann, nehmen, wenn b_1 die Symmetrieachse des Rotationsellipsoides sei, (5) und (6) die einfacheren Formen

$$(b_1 - b_2)^2 = \frac{5\varDelta}{6-7\varDelta}(b_1 + 2\,b_2)^2 \qquad \frac{45\varDelta}{6-7\varDelta}\,\alpha^2 \tag{7}$$

und

$$__\; b_1 + 2\,b_2 \tag{8}$$

an. Hier entsprechen, da die Differenz $(b_1 - b_2)$ in (8) quadratisch eingeht, je einem $\varDelta$ stets zwei Wertepaare (b_1, b_2). Die beiden Wertepaare (b_1, b_2) bedeuten dann, physikalisch gesprochen, daß das Molekül hinsichtlich seiner Polarisierbarkeit in einem Falle die Form eines verlängerten $(b_1 > b_2 = b_3)$ und im anderen Falle die eines abgeplatteten $(b_1 < b_2 = b_3)$ Rotationsellipsoids hat. Die Zuordnung der Rotationssymmetrieachse zur Richtung größter oder kleinster Polarisierbarkeit läßt sich jedoch in den meisten Fällen mit Hilfe der Theorie der atomaren Dipole (vgl. später) vornehmen, so daß man doch noch eine eindeutige Lösung erhält. Dagegen ist die Berechnung der Polarisierbarkeiten b_1, b_2 und b_3 optisch dreiachsiger Moleküle [Fall der Gleichungen (5) und (6)] nur unter Hinzuziehung des elektrooptischen Kerreffekts möglich, wie später eingehend behandelt werden wird.

---

[1]) M. Born, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **19**, 243, 1917; **20**, 16, 1918.

[2]) R. Gans, Ann. d. Phys. **62**, 331, 1920; **65**, 97, 1921.

[3]) In der Darstellung und Bezeichnungsweise lehnen wir uns an den Artikel von Debye im „Handbuch der Radiologie" Bd. VI an.

Die hier angeführten Beziehungen gelten, wie bereits gesagt, nur für Gase. Für Flüssigkeiten ist die Theorie der Depolarisation des Streulichts von R. Gans [1]) erweitert worden. Für den Grenzfall idealer Gase geht die letztgenannte Theorie von Gans wieder in die obigen Gleichungen über [2]).

Dies sind die theoretischen Voraussetzungen bezüglich der Lichtzerstreuung, die später bei der Moleküldiskussion benutzt werden. Es ist zweckmäßig, wenn gleich an dieser Stelle auch das Nötige über die Meßgenauigkeit der Depolarisationsgrade und über den Einfluß des Ramaneffekts gesagt wird. Exakte Messungen der Depolarisationsgrade (besonders kleiner) sind sehr schwierig (Fehlerquellen: schlechte Justierung der Prismen, mangelhafte Parallelität des Primärlichts). Dementsprechend weichen die Meßergebnisse der verschiedenen Beobachter zum Teil erheblich voneinander ab, wie z. B. die Zusammenstellung in dem bereits genannten Buche von Cabannes erkennen läßt. Es ist verständlich, daß die im vorhergehenden angeführten Fehlerquellen bei kleinen Depolarisationsgraden am meisten ins Gewicht fallen, so daß bei sehr symmetrisch gebauten Molekülen oft durchaus nicht mit Sicherheit zu entscheiden ist, inwieweit die gemessenen Daten reell sind (vgl. hierzu die im Kapitel Moleküldiskussion behandelten Beispiele CCl_4, Edelgase usw.). Bei der Bestimmung der Δ-Werte könnten Fehler auch noch durch den Einfluß des bei der Messung nicht eliminierten Ramanlichtes entstehen. Bezüglich des Einflusses des Ramaneffektes läßt sich jedoch sagen, daß bei Gasen die Intensität des Ramanlichts nur etwa 1% der gesamten Streustrahlung ausmacht [3]), so daß, auch wenn, wie aus den Schätzungen von Manneback [4]) an zweiatomigen Molekülen hervorgeht, das Ramanlicht sehr stark depolarisiert ist, der dadurch verursachte Fehler bei der Bestimmung der molekularen Anisotropie wieder nur bei sehr kleinen Depolarisationsgraden des Streulichts, also bei relativ symmetrischen Molekülen, merklich wird.

Bei großen Depolarisationsgraden treten so starke Unsicherheiten nicht auf. Allerdings betragen die Abweichungen der Messungen verschiedener Beobachter oft bis zu 50%. Aber es handelt sich dabei

[1]) R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 353. 1923; ferner M. Didlaukis, Ann. d. Phys. **5**, 205, 1930.

[2]) Näheres zur Gansschen Theorie siehe in dem zitierten Artikel von Gans im „Handbuch der Experimentalphysik"; ferner bei K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart [ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 163, 1929] und H. A. Stuart (ZS. f. Phys. **63**, 533, 1930).

[3]) Randas, Ind. Journ. Phys. **3**, 131, 1928; P. Pringsheim, Handb. d. Phys. Bd. XXI, S. 620, 1929.

[4]) C. Manneback, ZS. f. Phys. **62**, 224, 1930.

meist um ältere Messungen (Strutt 1918, Cabannes 1920). Dagegen sind die neueren Messungen besser übereinstimmend. Neben dem Vergleich der Messungen verschiedener Beobachter geben zudem in vielen Fällen auch die aus den viel genauer gemessenen Kerrkonstanten berechneten Δ-Werte (siehe Kapitel Moleküldiskussion) Anhaltspunkte zur Beurteilung der Genauigkeit der gemessenen Δ-Werte. Bei der späteren Moleküldiskussion sind die gemessenen Δ-Werte oft nur zur Berechnung in erster Näherung erforderlich, während die genaueren Rechnungen dann allein mit Hilfe der Kerrkonstanten ausgeführt werden können (rotationssymmetrische Moleküle, vgl. Berechnungen HCl, NH_3, Äthylenoxyd, HCN), so daß die Unsicherheit der Δ-Werte ganz eliminiert werden kann.

III. Der elektrooptische Kerreffekt

Außer dem in dem vorhergehenden Abschnitt behandelten Phänomen der Lichtzerstreuung wird zur Moleküldiskussion vor allem noch die Kerrkonstante benötigt. Es muß deshalb zunächst noch auf das Phänomen des elektrooptischen Kerreffekts eingegangen werden.

Legt man an ein isotropes Medium ein elektrisches Feld an, so wird dieses Medium doppelbrechend, und zwar verhält es sich wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse in Richtung des elektrischen Feldes liegt. Bezeichnen wir mit n_p und n_s die Brechungsindizes für Licht, dessen elektrischer Vektor parallel bzw. senkrecht zum statischen elektrischen Feld schwingt, so ist die den Grad der elektrischen Doppelbrechung bestimmende Kerrkonstante B bzw. K definiert durch die Gleichung:

$$B = \frac{n_p - n_s}{\lambda_v E^2} \tag{9}$$

oder

$$K = \frac{B \lambda_v}{n} \qquad B\lambda = \frac{n_p - n_s}{n E^2}. \tag{10}$$

Darin bedeutet λ_v die Wellenlänge des benutzten Lichts im Vakuum, $\frac{\lambda_v}{n} = \lambda$ diejenige im feldfreien Medium, E die äußere elektrische Feldstärke und n den Brechungskoeffizienten des feldfreien Mediums für die Wellenlänge λ_v.

Da also die Kerrkonstante von der Differenz $n_p - n_s$ abhängt, so verfährt man zur experimentellen Ermittlung der Kerrkonstanten so, daß man den aus zwei planparallelen Platten bestehenden Flüssigkeitskondensator zwischen zwei gekreuzte Nicols bringt und in seiner Längsrichtung monochromatisches Licht hindurchschickt. Der Kondensator ist so gedreht, daß die Feldrichtung und die Schwingungsebenen der

gekreuzten Nicols einen Winkel von 45° miteinander bilde[r]
fallende Licht wird dann in zwei aufeinander senkrecht po
Lichtstrahlen zerlegt, von denen der eine parallel zum Feld und der andere senkrecht dazu schwingt. Durch Analyse des durch Superposition der beiden linear polarisierten Strahlen entstehenden elliptisch polarisierten Lichts mittels eines geeigneten Kompensators ist es leicht möglich, die Gangdifferenz δ der beiden Komponenten des elliptisch polarisierten Lichts zu bestimmen. Da nun:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d(n_p - n_s)$$

ist, wobei d die Länge des Kondensators, so bietet es im Prinzip keine großen Schwierigkeiten, die für die Kerrkonstante maßgebende Differenz $(n_p - n_s)$ experimentell zu bestimmen [1]). Dagegen bereitet infolge des Einflusses der Elektrostriktion [der bei der Bestimmung der Differenz $(n_p - n_s)$ fortfällt] die Ermittlung der absoluten Geschwindigkeit jeder der beiden Komponenten einzeln große Schwierigkeiten. Jedoch ist die Kenntnis von n_p und n_s einzeln nur in ganz speziellen Fällen von Interesse (vgl. S. 11). Für Moleküldiskussion und damit zusammenhängende Dinge ist jedenfalls nur die Kenntnis der Kerrkonstanten K erforderlich, und zwar ist die Möglichkeit einer Moleküldiskussion mit Hilfe der elektrooptischen Kerrkonstanten dadurch gegeben, daß die Kerrkonstante in ihrer absoluten Größe sowohl als auch bezüglich ihres Vorzeichens in hohem Maße von den optischen und elektrischen Eigenschaften der Moleküle abhängt.

Bei einer Betrachtung des Zusammenhanges zwischen den elektrooptischen Kerrkonstanten und den elektrischen Eigenschaften der Moleküle geht man am besten von der allgemeinen Gleichung (3) der Dispersionstheorie aus, die das Verhalten der Moleküle im elektrischen Wechselfeld des Lichts beschreibt. Man kommt dann leicht zu einer einheitlichen Darstellung der beiden wichtigsten Theorien des elektrooptischen Kerreffekts [2]).

Die eine, von Voigt [3]) aufgestellte, Theorie nimmt an, daß die Atome bzw. Moleküle, solange keine elektrischen Felder auf sie ein-

[1]) An ausführlichen zusammenfassenden Darstellungen über die experimentellen Grundlagen der Messungen des Kerreffekts seien die beiden Artikel von Szivessy (Jahrb. f. Rad. u. El. **16**, 241, 1920 und Handb. d. Phys. Bd. XXI, S. 724 ff., 1929) genannt.

[2]) K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. (4) **69**, 369, 1922; R. Ladenburg in Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. II, 2_2 und M. Born und P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, S. 259 ff., Berlin 1930; siehe ferner R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **47**, 702, 1928.

[3]) W. Voigt, Ann. d. Phys. (4) **4**, 197, 1901; ferner in Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magn. Bd. I, S. 319 ff., 1918.

wirken, isotrop sind, daß aber durch ein elektrisches Feld die für die Absorptionsfrequenzen ν_i maßgebenden Bindefestigkeiten der Dispersionselektronen in Richtung des Feldes anders beeinflußt werden, wie in der dazu senkrechten Richtung. Die Folge davon ist aber, daß gemäß der Dispersionstheorie die Polarisierbarkeit α bzw. der Brechungsindex in Richtung des Feldes anders sein muß als in Richtung senkrecht dazu.

Dieser von Voigt vorausgesagte quadratische Starkeffekt, nämlich die Aufspaltung einer Absorptionslinie in eine in Richtung des Feldes und eine senkrecht dazu polarisierte Linie, ist in der Tat z. B. an der D_2-Linie experimentell bestätigt worden[1]. Die der Voigtschen Theorie zugrunde gelegte Annahme, daß die quasielastische Schwingung des Elektrons durch Einwirkung äußerer elektrischer Felder gestört wird, führt unter speziellen Voraussetzungen über die Größe und Art dieser Störung zu der Beziehung:

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = 3. \tag{11}$$

Jedoch ist diese bisher noch nicht direkt bestätigt worden[2], während in einigen Fällen $\frac{n_p - n}{n_s - n} = -2$ gefunden wurde. Da zudem meist eine große Temperaturabhängigkeit des Kerreffekts beobachtet wird, die die Voigtsche Theorie nicht erklärt, ist man genötigt anzunehmen, daß die Voigtsche Theorie nicht die gesamten Ursachen der elektrooptischen Doppelbrechung erfaßt. Nun gibt es aber noch eine zweite Theorie, die die elektrische Doppelbrechung auf anderem Wege erklärt, und die ihrerseits gerade die obengenannten von der Voigtschen Theorie abweichenden Ergebnisse erklärt.

Im Gegensatz zur Voigtschen Theorie setzt diese von Langevin[3] zuerst entwickelte Orientierungstheorie voraus, daß bereits vor Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes die Moleküle in verschiedener Richtung verschieden stark elektrisch und optisch polarisierbar sind, d. h. daß, wie bereits bei der Erklärung der Depolarisation des Streulichts ausgeführt worden ist, im Molekül drei aufeinander senkrechte Richtungen mit den Polarisierbarkeiten b_1, b_2 und b_3 angegeben werden können. Man schreibt dann die Dispersionsgleichung (3) in der Form:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = \frac{1}{3}\left(\sum_i \frac{C_{i1}}{\nu_{i1}^2 - \nu^2} + \sum_i \frac{C_{i2}}{\nu_{i2}^2 - \nu^2} + \sum_i \frac{C_{i3}}{\nu_{i3}^2 - \nu^2}\right. \tag{12}$$

[1] R. Ladenburg und H. Kopfermann, Ann. d. Phys. 78, 659, 1925.

[2] R. Ladenburg, ZS. f. Phys. 28, 51, 1924.

[3] P. Langevin, C. R. **151**, 475, 1910; Le Radium 7, 249, 1910; A. Enderle, Freiburger Diss. 1912; W. Voigt, Göttinger Nachrichten 1912, S. 577 und 832; den allgemeinsten Fall (Fehlen aller Symmetrieelemente) behandelt R. de Malleman, Ann. de phys. (10) **2**, 187, 1924.

Ohne Einwirkung des äußeren Feldes stehen die für die Stärke der Absorption maßgebenden Konstanten C_{i1}, C_{i2} und C_{i3} in einem ganz bestimmten Verhältnis, das entsprechend der statistischen räumlich gleichwertigen Verteilung der b_1-, b_2- und b_3-Achsen unabhängig ist von der Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichts. Im elektrischen Feld sollen jetzt die Absorptionsfrequenzen ν_{i1}, ν_{i2} und ν_{i3} unverändert erhalten bleiben, dagegen sollen sich die Moleküle, die bestrebt sind, Lagen kleinster potentieller Energie anzunehmen, bei Fehlen eines permanenten Moments so einstellen, daß das Produkt aus äußerer Feldstärke und induziertem Moment ein Maximum ist. Die Moleküle werden sich also mit ihrer Achse größter Polarisierbarkeit in Richtung des äußeren Feldes einstellen. Es wird damit infolge der Störung der statistischen Gleichverteilung der drei Polarisationsachsen der Moleküle das relative Verhältnis der Absorptionsstärken C_{i1}, C_{i2} und C_{i3} in verschiedenen Raumrichtungen verschieden sein. Die Folge davon ist aber, gemäß der Dispersionstheorie, daß der Brechungskoeffizient parallel zur Feldrichtung verschieden sein muß von dem senkrecht dazu. Es gilt also:

$$\frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_p \quad \text{und} \quad \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_s. \tag{13}$$

Da die in die Feldrichtung hineingedrehten Achsen den beiden dazu senkrechten Richtungen in gleichem Maße entnommen werden, so folgt das Resultat

$$\frac{n_p - n}{n_s - n} = -2. \tag{11a}$$

Diese Beziehung ist, wie oben bereits erwähnt, von Pauthenier[1]) mit Hilfe einer den Einfluß der Elektrostriktion ausschaltenden Versuchsanordnung, die es ermöglicht, n_p und n_s einzeln zu messen, bestätigt worden und kann somit als Beweis für die Richtigkeit der Annahme der Orientierungstheorie angesehen werden. Dazu kommt noch die Tatsache, daß die Langevinsche Theorie auch die in vielen Fällen erhebliche Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten, auf die noch ausführlich eingegangen werden soll, zu erklären vermag.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß — wie auf Grund der Dispersionstheorie zu erwarten war — die Erscheinung der elektrischen Doppelbrechung auf einer Überlagerung der beiden von der Langevinschen und der Voigtschen Theorie behandelten Effekte beruht. Was die Auswertung des Meßmaterials betrifft, so tritt hier der Umstand günstig hervor, daß die auf dem von Voigt behandelten Effekt be-

[1]) M. Pauthenier, Ann. de phys. (9) 14, 239, 1920; Journ. de phys. (6) 2, 138, 1921.

ruhende Doppelbrechung (außer in Gebieten selektiver Absorption) neben der auf der Orientierung beruhenden praktisch vernachlässigt werden kann [1]). Die Messungen der elektrischen Doppelbrechung in Gebieten großer Lichtdurchlässigkeit — solche liegen ausschließlich vor —, die im folgenden zu Moleküldiskussionen verwandt werden sollen, geben uns also nur Kenntnis von der Größe des Orientierungseffektes. Wir brauchen deshalb nur die Langevinsche Theorie eingehender zu behandeln.

Die Orientierungstheorie erklärt, wie bereits gesagt, die Erscheinung der elektrischen Doppelbrechung mit der richtenden Wirkung des Feldes auf die hinsichtlich ihrer Polarisierbarkeit anisotropen Moleküle. Dieser richtenden Wirkung des äußeren Feldes überlagert sich der der Orientierung entgegenarbeitende Einfluß der Wärmebewegung. Damit ist eine starke Temperaturabhängigkeit des Kerreffekts gegeben. Dieser Temperatureinfluß ist besonders groß bei Molekülen mit permanentem Dipolmoment, auf die Born [2]) und Gans [3]) die ursprünglich nur für dipollose Moleküle formulierte Langevinsche Orientierungstheorie ausgedehnt haben. Bei Anwesenheit eines permanenten Moments werden die Moleküle bestrebt sein, sich sowohl mit der Richtung größter Polarisierbarkeit als auch mit ihrem permanenten Dipolmoment in Richtung des Feldes einzustellen. Je nachdem das Dipolmoment in Richtung oder senkrecht zur Richtung größter Polarisierbarkeit liegt, wird der Dipoleinfluß dem allein auf der Anisotropie beruhenden Effekt (Einstellung in Richtung größter Polarisierbarkeit) gleich- oder entgegengesetzt gerichtet sein. Da ferner bei Dipolmolekülen das permanente das induzierte Moment erheblich übertrifft (mindestens um den Faktor 10^6), so wird bei nicht zu kleinem Moment meist der Dipoleinfluß Größe und Vorzeichen des Kerreffekts bestimmen. Sind also Momentrichtung und Richtung größter Polarisierbarkeit senkrecht aufeinander, so stellen sich die Moleküle, wenn der Dipoleinfluß überwiegt, vorzugsweise so ein, daß ihre Achse größter Polarisierbarkeit senkrecht zum Felde liegt, d. h. so, daß $n_p < n_s$ ist. Man erhält dann negative Kerrkonstanten. Fällt dagegen das permanente Moment in die Richtung größter Polarisierbarkeit [4]), so geschieht die Einstellung so, daß in Richtung des Feldes die Achse größter Polarisierbarkeit bevorzugt ist, d. h. so, daß $n_p > n_s$ ist (positive Kerrkonstante). Während also bei

[1]) Der bei CS_2 beobachtete Kerreffekt ist z. B. etwa 1000 mal größer als der nach der Voigtschen Theorie berechnete (P. Langevin, Le Radium **7**, 258, 1910).

[2]) M. Born, Ann. d. Phys. (4) **55**, 177, 1918.

[3]) R. Gans, ebenda (4) **64**, 481, 1921.

[4]) Zwischen den hier behandelten beiden Extremfällen ($\mu \parallel \alpha_{max}$ und $\mu \perp \alpha_{max}$) sind natürlich alle Übergänge möglich. Die diesbezügliche Diskussion wird später gegeben.

Dipolsubstanzen je nach der Lage des Moments positive und negative Kerrkonstanten auftreten können, sollten bei dipollosen Molekülen, da diese sich stets mit den Achsen größter Polarisierbarkeit in die Feldrichtung einzustellen bestrebt sind, stets nur positive Kerrkonstanten beobachtet werden. In der Tat sind, wie das gesamte experimentelle Material zeigt (siehe Tabelle 11a und b), bei dipollosen Molekülen ausschließlich positive Kerrkonstanten gefunden worden, während bei Dipolsubstanzen positive und negative Kerrkonstanten auftreten. Eine ins Detail gehende diesbezügliche Diskussion, vor allem der Absolutwerte, ist jedoch erst auf Grund eingehender Betrachtungen der Langevin-Born-Ganschen Theorie möglich. Es muß daher jetzt auf den den Langevin-Born-Ganschen Ableitungen zugrunde liegenden Gedankengang in seinen wesentlichen Punkten näher eingegangen werden. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die zitierten Originalarbeiten und besonders auf die bereits oben genannte Darstellung von Debye verwiesen, dessen Bezeichnungsweise hier im wesentlichen zugrunde gelegt ist.

Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

1. x', y', z' sei ein molekülfestes Koordinatensystem, dessen Achsen mit den bereits definierten Achsen des optischen Deformationsellipsoids zusammenfallen sollen.

2. x, y, z sei ein raumfestes Koordinatensystem, dessen z-Achse in Richtung des äußeren Feldes gelegen und dessen x-Achse senkrecht steht zu der vom elektrischen Feld und einfallenden Strahl gebildeten Ebene.

3. Es möge die Polarisierbarkeit der Moleküle im elektrostatischen Feld entsprechend der optischen Polarisierbarkeit im Wechselfeld des Lichts die Symmetrie eines dreiachsigen Ellipsoids haben. a_1, a_2 und a_3 seien die in den drei Achsen des Deformationsellipsoids im elektrostatischen Feld der Stärke 1 induzierten Momente.

4. ϑ sei der auf der Einheitskugel mit dem Durchstoßpunkt der z-Achse als Pol gemessene Winkel zwischen z- und z'-Achse eines beliebig orientierten Moleküls. φ sei der entsprechende Winkel zwischen der durch zz' und xx' gehenden Ebene. ψ schließlich sei der Winkel zwischen der x-Achse und der positiven x'-Achse.

5. μ_1, μ_2 und μ_3 seien die Komponenten des permanenten Moments μ bezogen auf das molekülfeste Koordinatensystem. Die Transformation vom molekülfesten auf das raumfeste Koordinatensystem geschieht auf Grund der folgenden Tabellen der Richtungskosinus:

	x	y	z
x'	α_{11}	α_{12}	α_{13}
y'	α_{21}	α_{22}	α_{23}
z'	α_{31}	α_{32}	α_{33}

bzw. bezogen auf sphärische Koordinaten:

	x	y	z
x'	$\cos\vartheta\cos\varphi\cos\psi - \sin\varphi\sin\psi$	$\cos\vartheta\sin\varphi\cos\psi + \cos\varphi\sin\psi$	$-\sin\vartheta\cos\psi$
y'	$-\cos\vartheta\cos\varphi\sin\psi - \sin\varphi\cos\psi$	$-\cos\vartheta\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\psi$	$\sin\vartheta\sin\varphi$
	$\sin\vartheta\cos\varphi$	$\sin\vartheta\sin\psi$	$\cos\vartheta$

Es ist nach dem Boltzmannschen Prinzip, wenn wir den Fall des statistischen Wärmegleichgewichts im äußeren Felde betrachten, die Zahl dN der Moleküle, deren Orientierung in bezug auf das äußere Feld durch die Winkelbereiche ϑ und $\vartheta + d\vartheta$, φ und $\varphi + d\varphi$ und ψ und $\psi + d\psi$ begrenzt ist:

$$dN = k_0 . e^{-\frac{U}{kT}} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi . d\psi,$$

wo k_0 eine Konstante, k die Boltzmannsche Konstante, U die Energie der Moleküle im elektrischen Feld und T die absolute Temperatur ist. Zum Verständnis der physikalischen Bedeutung von U hat man zu überlegen, daß durch das äußere elektrische Feld eine Verschiebung der Ladungen im Molekül eintritt, deren Komponenten u_0', v_0', w_0' in bezug auf das molekülfeste System sich durch die drei Gleichungen:

$$u_0' = a_1 \mathfrak{E}_{0x'}, \quad v_0' = a_2 \mathfrak{E}_{0y'}, \quad w_0' = a_3 \mathfrak{E}_{0z'}$$

darstellen lassen, wenn $\mathfrak{E}_{0x'}$, $\mathfrak{E}_{0y'}$ und $\mathfrak{E}_{0z'}$ die auf das molekülfeste System bezogenen Komponenten des elektrischen Feldes sind. Unter Berücksichtigung des Einflusses des permanenten Moments ist dann:

$$U. = \mu_1 \mathfrak{E}_{0x'} + \mu_2 \mathfrak{E}_{0y'} + \mu_3 \mathfrak{E}_{0z'} + \tfrac{1}{2}(a_1 \mathfrak{E}^2_{0x'} + a_2 \mathfrak{E}^2_{0y'} + a_3 \mathfrak{E}^2_{0z'})$$

bzw. in sphärischen Koordinaten, bezogen auf das raumfeste Koordinatensystem unter Berücksichtigung des Umstandes, daß z in Richtung des äußeren elektrischen Feldes liegt, also $\mathfrak{E}_{0z} = \mathfrak{E}_0$, $\mathfrak{E}_{0x} = \mathfrak{E}_{0y} = 0$ ist:

$$U = (\mu_1 \sin\vartheta\cos\psi - \mu_2 \sin\vartheta\sin\psi - \mu_3\cos\vartheta)\mathfrak{E}_{0z} + \frac{\mathfrak{E}^2_{0z}}{2}(a_1 \sin^2\vartheta\cos^2\varphi$$

$$- a_2 \sin^2\vartheta\sin^2\psi - a_3\cos^2\vartheta) = -A_1 . \mathfrak{E}_{0z} - A_2 \frac{\mathfrak{E}^2_{0z}}{2}.$$

Es wird also:

$$dN = k_0 . e^{\frac{1}{kT}\left[\text{[illegible]}\, z + A_2 \frac{\mathfrak{E}^2_{0z}}{2}\right]} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\psi.$$

Unser Ziel ist, n_p und n_s, d. h. gemäß Gleichung (13) und Definition (2) die von dem in der z- bzw. x-Richtung schwingenden elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes in diesen Richtungen erzeugten mittleren Momente zu berechnen. Bezeichnen wir diese mit

$$\overline{m}_x \quad \text{und} \quad \overline{m}_z, \quad \text{so ist} \quad \alpha_x = \frac{\overline{m}_x}{\mathfrak{E}_x} \quad \text{und} \quad \alpha_z = \frac{\overline{m}_z}{\mathfrak{E}_z},$$

wenn $\mathfrak{E}_x$ und $\mathfrak{E}_z$ die auf die x- und z-Richtung bezogenen Komponenten des einfallenden Lichtes sind.

Zur Berechnung von $\overline{m}_x$ und $\overline{m}_z$ gehen wir aus von der allgemeinen Bewegungsgleichung des schwingenden Elektrons. Trifft eine polarisierte Lichtwelle auf die gemäß den obigen Gleichungen im elektrischen Feld gerichteten Moleküle, so werden in jedem Molekül periodisch wechselnde Momente erzeugt, deren Amplituden u', v', w', bezogen auf das molekülfeste System, sich durch die folgenden Beziehungen darstellen lassen:

$$m\ddot{u}' + c_1 u' = \mathfrak{E}_{x'} e,$$
$$m\ddot{v}' + c_2 v' = \mathfrak{E}_{y'} e,$$
$$m\ddot{w}' + c_3 w' = \mathfrak{E}_{z'} e$$

(m die Masse des Elektrons, e seine Ladung), deren Lösungen wir in der Form $u' = b_1 \mathfrak{E}_{x'}$, $v' = b_2 \mathfrak{E}_{y'}$ und $w' = b_3 \mathfrak{E}_{z'}$ ansetzen können.

Zur Berechnung von $\overline{m}_x$ und $\overline{m}_z$ müssen sämtliche u', v', w' aller Moleküle auf die x- bzw. z-Achse projiziert und durch die Gesamtzahl der Moleküle dividiert werden. Transformiert man u', v', w' auf das raumfeste System, so erhält man für irgendein beliebig orientiertes Molekül mit den Raumkoordinaten ϑ, φ und ψ

$$m_z = [b_1 \sin\vartheta^2 \cos\psi^2 + b_2 \sin\vartheta^2 \sin\psi^2 + b_3 \cos^2\vartheta]\,\mathfrak{E}_z = B\,\mathfrak{E}_z$$

und

$$m_x = [b_1 (\cos\vartheta \cos\varphi \cos\psi - \sin\varphi \sin\psi)^2 + b_2 (-\cos\vartheta \cos\varphi \sin\psi - \sin\varphi \cos\psi)^2 + b_3 \sin\vartheta^2 \cos\varphi^2]\,\mathfrak{E}_x = A \,.\, \mathfrak{E}_x$$

und weiter für

$$\overline{m}_z = \frac{\int e^{\frac{1}{kT}\left[A_1 \mathfrak{E}_{0z} + \frac{A_2}{2}\mathfrak{E}_{0z}^2\right]} \,.\, B \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi}{\int e^{\frac{1}{kT}\left[A_1 \mathfrak{E}_{0z} + \frac{A_2}{2}\mathfrak{E}_{0z}^2\right]} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi}\,\mathfrak{E}_z$$

$$\overline{m}_x = \frac{\int e^{\frac{1}{kT}\left[A_1 \mathfrak{E}_{0z} + \frac{A_2}{2}\mathfrak{E}_{0z}^2\right]} \,.\, A \,.\, \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi}{\int e^{\frac{1}{kT}\left[A_1 \mathfrak{E}_{0z} + \frac{A_2}{2}\mathfrak{E}_{0z}^2\right]} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, d\psi} \,.\, \mathfrak{E}_x .$$

Das ergibt:

$$b_1 + b_2 + b_3 +$$

$$+ \frac{\mathfrak{E}_{0z}^2}{2}\left\{\frac{1}{kT}\left[\frac{2}{15}(a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3) - \frac{2}{45}(a_1 + a_2 + a_3)(b_1 + b_2 + b_3)\right]\right.$$

$$\left. + \frac{1}{k^2 T^2}\left[\frac{2}{15}(\mu_1^2 b_1 + \mu_2^2 b_2 + \mu_3^2 b_3) - \frac{2}{45}(\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)(b_1 + b_2 + b_3)\right]\right\}$$

Ebenso gilt:

$$\frac{\overline{m}_x}{\mathfrak{E}_r} = \alpha_s = \frac{b_1 + b_2 + b_3}{3} -$$

$$- \frac{\mathfrak{E}_{0z}^2}{2} \left\{ \frac{1}{kT} \left[\frac{1}{15} (a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3) - \frac{1}{45} (a_1 + a_2 + a_3)(b_1 + b_2 + b_3) \right] \right.$$

$$\left. + \frac{1}{k^2 T^2} \left[\frac{1}{15} (\mu_1^2 b_1 + \mu_2^2 b_2 + \mu_3^2 b_3) - \frac{1}{45} (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)(b_1 + b_2 + b_3) \right] \right\}$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (13) und der Tatsache, daß das wirklich am Molekül angreifende Feld $\mathfrak{E}_{0z} = \frac{\varepsilon + 2}{3} E$ ist, wobei E die äußere Feldstärke ist, wird dann

$$\frac{n_p - n_s}{n} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{4 n^2 \alpha} (\Theta_1 + \Theta_2) \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 E^2$$
$$= \frac{\pi N}{3 n^2} (n^2 + 2)^2 (\Theta_1 + \Theta_2) \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 E^2 \equiv K_1 + K_2 \tag{14}$$

oder, da für Gase $n^2 + 2 \cong \varepsilon + 2 \cong 3$ und $n \cong 1$ ist.

$$K = \frac{n_p - n_s}{E^2} = B \lambda = 3 \pi N (\Theta_1 + \Theta_2) = K_1 + K_2 \tag{15}$$

Darin bedeuten

$$\Theta_1 = \frac{1}{45 \, k T} [(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)] \tag{16a}$$

und

$$\Theta_2 = \frac{1}{45 \, k^2 T^2} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)]. \tag{16b}$$

Da in Θ_1 bzw. K_1 im wesentlichen die Differenzen $a_i - a_k$ und $b_i - b_k$ eingehen, die die Anisotropie der elektrischen und optischen Polarisierbarkeit charakterisieren, so nennen wir K_1 das Anisotropieglied, während wir K_2 wegen der darin enthaltenen Momentkomponenten als das Dipolglied bezeichnen wollen. Eine weitere Vereinfachung der Gleichung (16) kann dadurch erhalten werden, daß mit Gans[1]) in erster Näherung[2]):

$$\frac{a_i}{b_i} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} : \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \text{ bzw. bei Dipolmolekülen } = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} : \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \tag{17}$$

---

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **65**, 97, 1921.

[2]) Die Berechtigung dieser Näherung liegt darin, daß der von den ultraroten Eigenschwingungen gemäß Gl. (3) herrührende Beitrag zur Polarisierbarkeit meist klein ist gegenüber dem von den Elektronen verursachten Beitrag. Doch ist zu bedenken, daß dieser ganze Beitrag unter Umständen nur der Polarisierbarkeit in einer Richtung des Moleküls zugute kommt (s. Anm. 1 auf S. 21). In der Nähe solcher Eigenfrequenzen, wo dieser Beitrag gemäß (3) sehr groß werden kann, wird deshalb obige Näherung oft ganz falsch sein. Sie darf deshalb nur in Gebieten

gesetzt wird. Es wird dann für Dipolmoleküle

$$\Theta_1 = \frac{1}{45\,k\,T}\,\frac{(n_\infty^2-1)(n^2+2)}{(n_\infty^2+2)(n^2-1)}[(b_1-b_2)^2+(b_2-b_3)^2+(b_3-b_1)^2] \quad (18)$$

bzw. für dipollose Moleküle

$$\Theta_1 = \frac{1}{45\,k\,T}\,\frac{(\varepsilon-1)(n^2+2)}{(\varepsilon+2)(n^2-1)}[(b_1-b_2)^2+(b_2-b_3)^2+(b_3-b_1)^2]. \quad (19)$$

Dabei ist zu beachten, daß bei Gasen wieder n^2+2 ebenso wie n_∞^2+2 und $\varepsilon+2$ gleich 3 gesetzt werden darf, was in (18) und (19) eine weitere Vereinfachung bedingt.

Da Θ_1 nach (18) bzw. (19) einer Summe von Quadraten proportional ist, so muß es stets positiv sein, so daß bei dipollosen Molekülen, bei denen nach (16b) $\Theta_2 = 0$ ist, die Kerrkonstante stets positiv ist. Weiter ersieht man aus Formel (16b) sofort, daß K_2 und damit K bei Dipolmolekülen sowohl positives wie negatives Vorzeichen haben kann. Dies sind die gleichen Resultate, die früher unmittelbar anschaulich erhalten worden waren und als durch die Erfahrung bestätigt angesehen wurden (s. Tabelle 11a und b). Während aber früher über das Vorzeichen der Kerrkonstanten nur in zwei extremen Fällen Aussagen gemacht werden konnten (μ in Richtung der größten Polarisierbarkeit bzw. senkrecht dazu), erlauben die Gleichungen (15) und (16) eine eingehende Diskussion sowohl des Vorzeichens wie der Absolutwerte der Kerrkonstanten. Sie bilden die Grundlage bei der Verwendung von Messungen der Kerrkonstanten zur Moleküldiskussion. Sie geben aber gleichzeitig auch weitere Möglichkeiten zur experimentellen Prüfung der Orientierungstheorie. Bevor wir zur Moleküldiskussion übergehen, sollen hier die verschiedenen Beweise für die Richtigkeit der aus der Orientierungstheorie folgenden Beziehungen noch einmal kurz zusammengestellt werden.

Von der aus der Langevinschen Theorie folgenden Beziehung (11a) hatten wir oben bereits gesehen, daß sie durch die Erfahrung bestätigt wird. Ebenso haben sich die bezüglich des Vorzeichens der Kerrkonstanten gezogenen Folgerungen, wie ebenfalls bereits erwähnt, als richtig erwiesen. Weiterhin lassen sich aus der Orientierungstheorie Schlüsse ziehen bezüglich der Trägheit der elektrooptischen Doppelbrechung. Auch

normaler Dispersion als erlaubt angesehen werden und ist selbst dann oft noch nicht sehr schön. Eine Aufklärung, wie weit sie zutrifft, könnten Messungen der Frequenzabhängigkeit der Depolarisationsgrade und Messungen der Dispersion der Kerrkonstanten (vor allem im Ultraroten) erbringen. Bislang liegt brauchbares diesbezügliches Material noch nicht vor. Seine Beschaffung wäre auch im Hinblick auf die Theorien der optischen Aktivität von großem Interesse.

diese konnten experimentell bestätigt werden[1]). Der schönste Beweis für die Richtigkeit der oben entwickelten Gleichungen ergibt sich aber aus der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten von Dipolsubstanzen und von dipollosen Stoffen[2]).

IV. Zusammenhänge zwischen Depolarisation, Kerreffekt und Molekülstruktur

Bei der Auswertung des experimentellen Materials über die Depolarisation des gestreuten Lichts und über den elektrooptischen Kerreffekt ist, wie schon erwähnt, zu berücksichtigen, daß die Theorien nur für Gase bzw. Dämpfe streng gelten, daß dagegen für Flüssigkeiten infolge der Unsicherheit über das innere Feld und die Assoziation exakte Schlußfolgerungen auf Grund von Messungen an Flüssigkeiten nicht möglich sind. Quantitative Schlüsse auf die Molekülstruktur sollen deshalb im folgenden nur aus den Messungen an Gasen und Dämpfen gezogen werden. Bei Flüssigkeiten sind nur allgemeiner gehaltene Betrachtungen durch Vergleich in homologen Reihen usw. möglich, weil hier die durch die Unkenntnis über das innere Feld und die Assoziation verursachten Unsicherheiten sich, da es sich immer um Vergleich ähnlich gebauter Moleküle handeln soll, größtenteils kompensieren. Bei Lösungen in dipollosen Lösungsmitteln, etwa in Heptan, sollte man die Unsicherheit bezüglich der Assoziation ganz vermeiden können[3]).

1. Aus der Depolarisation allein zu erhaltende Resultate

Als Ausgangspunkt einer Moleküldiskussion erscheint es hier am vorteilhaftesten, sich zunächst Kenntnisse über die Anisotropie derjenigen Atome und Moleküle zu verschaffen, von denen man auf Grund der Ergebnisse der Atomtheorie und der Stereochemie einen besonders symmetrischen Aufbau erwarten sollte. Es sind daher in Tabelle 1 zunächst die Depolarisationsgrade der Edelgase und diejenigen von CCl_4 und CH_4 zusammengestellt.

[1]) Hier ist vor allem eine Untersuchung von Raman und Sirkar (Nature **121**, 794, 1928) zu nennen. Weiteres Material siehe in dem Artikel von Szivessy im Handb. d. Phys. Bd. XXI, S. 784 ff., Berlin 1929.

[2]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **63**, 533, 1930. Die dort zu findende Behauptung, daß eine experimentelle Prüfung der Theorie bisher, wenn man von dem später zu besprechenden indirekten Beweis für dipollose Stoffe (Vergleich mit der Lichtzerstreuung) absehe, gefehlt habe, ist, wie das oben angegebene Material zeigt, nicht richtig.

[3]) Vgl. hierzu K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart, l. c., spez. S. 202.

Tabelle 1

Substanz	100 Δ	Beobachter[1]	Substanz	100 Δ	Beobachter
He	?	Strutt 1920	Kr .	0,55	Cabannes 1923/24
Ne	< 1	Cabannes 1923/24	Xe .	0,55	Cabannes 1923/24
Ar	0,55	Cabannes 1920	CH_4	1,5	Rao 1927
	0,46	Strutt 1920	CCl_4	0,52[2]	Cabannes 1925/26

Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, zeigen alle Edelgase endliche Depolarisationsgrade, doch sind diese wesentlich kleiner als die bisher bei anderen Stoffen gemessenen Werte (mit Ausnahme von denen von CCl_4 und HCl). Dieser Befund wäre vom Standpunkt der Bohr-Sommerfeldschen Atomtheorie sehr einleuchtend. Vom Standpunkt der neuen Quantentheorie ist jedoch eine einigermaßen plausible Erklärung der endlichen Depolarisationsgrade der Edelgase nicht möglich. Nach den Vorstellungen der neuen Atomtheorie ist ja bei den Edelgasen einschließlich Helium die Ladungsverteilung der äußeren Schale kugelsymmetrisch, so daß bei allen Edelgasen ausnahmslos der Depolarisationsgrad Null zu erwarten wäre[3]). Doch ist hier zu berücksichtigen, daß, wie schon eingangs erwähnt, die Messungen der Depolarisationsgrade, besonders wenn es sich um kleine Δ-Werte handelt sehr unsicher sind. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die bei den Edelgasen beobachteten Depolarisationsgrade alle nur vorgetäuscht sind. Allerdings bezeichnet Cabannes seine Messungen an den Edelgasen von Ne bis Kr als recht sicher, so daß die Frage offen bleiben muß, ob nicht doch noch ein endlicher Depolarisationsgrad besteht. Aber auch dann wäre es wenigstens einigermaßen in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß diese Depolarisationsgrade besonders klein sind. Wie erheblich die gemessenen kleinen Depolarisationsgrade falsch sein können, geht aus den Messungen an CCl_4 hervor. Dieses zeigt ebenso wie CH_4 eine endliche Anisotropie, obwohl man bei Molekülen dieser Art wegen ihres besonders symmetrischen Baues und auf Grund der Vorstellungen über die Gleichartigkeit der Kohlenstofftetraedervalenzen, wie sie in der organischen Chemie allgemein angenommen wird, den Depolarisationsgrad Null erwarten sollte. Eine Erklärung der endlichen Anisotropie auf Grund des Bohr-Stonerschen Schemas oder mit Hilfe der von Weissenberg entwickelten Vorstellung über den pyramidalen Bau des CH_4 ist

[1]) Literatur siehe in dem Buch von Cabannes, Diffusion moléculaire de la lumière, Paris 1929.

[2]) Siehe jedoch weiter unten, wo gezeigt wird, daß dieser Wert noch zu groß ist.

[3]) Näheres siehe bei K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart, l. c.

nach unseren heutigen Vorstellungen abzulehnen. Es entstehen also bei CH_4 und CCl_4 dieselben Schwierigkeiten wie bei den Edelgasen. Genau wie bei diesen muß man annehmen, daß die gemessenen Δ zu hoch sind. Dies geht in der Tat sehr überzeugend aus von Stuart ausgeführten Messungen des elektrooptischen Kerreffekts am CCl_4 hervor. Aus diesen berechnet man nämlich (näheres vgl. S. 31 bis 33) ein Depolarisationsgrad $\Delta < 0.0015$. Da die Messungen des Kerreffekts wesentlich genauer sind als die Δ-Messungen, so ist der von Stuart berechnete Δ-Wert sehr viel wahrscheinlicher als der gemessene (ähnlich berechnen sich auch bei HCl, CH_3Cl und NH_3 kleinere Δ als die gemessenen, vgl. S. 38, Tab. 10). Immerhin kommt auch nach Stuart dem CCl_4 noch ein endlicher Depolarisationsgrad zu.

Man sieht aus dem vorliegenden Material jedenfalls, daß bei Atomen und Molekülen, denen man auf Grund anderer Überlegungen besonders hohe Symmetrie zuschreiben würde, die Depolarisationsgrade tatsächlich besonders klein, wenn nicht sogar Null sind. Schreibt man also den Edelgasen unter Vernachlässigung der eventuell vorhandenen sehr kleinen Depolarisationsgrade im Sinne der Wellenmechanik Kugelsymmetrie zu, so ist, wenn wir diese Voraussetzung auf die Oktetts in hetero- und homöopolaren Molekülen übertragen, gemäß einer von Silberstein[1]) entwickelten Arbeitshypothese, der „Theorie der atomaren Dipole“, die Grundlage gegeben zur genaueren Beurteilung der Frage nach Ursache und Größe der Anisotropie der Polarisierbarkeit bei Molekülen.

Die genannte Theorie behandelt nämlich die Abhängigkeit der Polarisationswirkung einer auf das Molekül auftreffenden Lichtwelle von der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors des Lichtes unter der Annahme, daß die einzelnen Atome im Molekül isotrop sind: Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt zunächst den Fall eines zweiatomigen Moleküls, so wird durch den auftreffenden elektrischen Lichtvektor $\mathfrak{E}_z$ in jedem der beiden Atome ein Dipol induziert, dessen Betrag, wenn α_{I} bzw. α_{II} die im Felde der Stärke 1 in beiden Atomen induzierten Momente sind, gemäß Gleichung (1) gleich $\alpha_{\mathrm{I}}\mathfrak{E}_z$ bzw. $\alpha_{\mathrm{II}}\mathfrak{E}_z$ ist und der infolge der vorausgesetzten Kugelsymmetrie der Atome dem elektrischen Lichtvektor gleichgerichtet ist (vgl. Abb. 2). Die primär induzierten Momente $\alpha_{\mathrm{I}}\mathfrak{E}_z$ und $\alpha_{\mathrm{II}}\mathfrak{E}_z$ werden sich aber gegenseitig beeinflussen, wobei je nach der Schwingungsrichtung des elektrischen Lichtvektors relativ zum

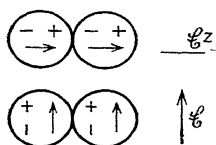



Abb. 2

[1]) L. Silberstein, Phil. Mag. (6) **33**, 92, 215 und 521, 1917.

Molekül eine Vergrößerung oder Verkleinerung der primär induzierten Momente eintritt[1]). Ist nämlich r der Abstand der beiden Atome im zweiatomigen Molekül, so sind die infolge der gegenseitigen Beeinflussung der primär induzierten Momente für das Einzelatom insgesamt resultierenden Momente

$$\left.\begin{aligned} m_{I} &= \alpha_{I}\left(\mathfrak{E} \quad 2\, m_{II}\right. \\ m_{II} &= \alpha_{II}\left(\mathfrak{E}_z + \frac{2\, m_{I}}{r^3}\right), \end{aligned}\right\} \tag{20a}$$

wenn $\mathfrak{E}_z$ in Richtung der Verbindungslinie der beiden Atome liegt, bzw.

$$\left.\begin{aligned} m'_{I} &= \alpha_{I}\left(\mathfrak{E}_z - \frac{m'_{II}}{r^3}\right), \\ m'_{II} &= \alpha_{II}\left(\mathfrak{E}_z - \frac{m'_{I}}{r^3}\right), \end{aligned}\right\} \tag{20b}$$

wenn $\mathfrak{E}_z$ senkrecht zur Richtung der Verbindungslinie steht. Hier geben

$$2\, m_{II} \quad \text{und} \quad \alpha_{II}\, \frac{2\, m_{I}}{r^3} \quad \text{bzw.} \quad \frac{m'_{II}}{\;} \quad \text{und} \quad \alpha_{II}\, \frac{m'_{I}}{r^3}$$

den Einfluß der Momente aufeinander. Dabei sind die im Einzelatom primär induzierten Momente so behandelt, als wirkten sie außerhalb des Atombereiches wie ein im Mittelpunkt der Atome befindliches induziertes Moment äquivalenter Größe. Da $m_{I} + m_{II} = b_1 \mathfrak{E}_z$ und $m'_{I} + m'_{II} = b_2 \mathfrak{E}_z$ ist, so folgt

$$b_1 = \frac{\alpha_{I} + \alpha_{II} + \quad 4\, \alpha_{I}\, \alpha_{II}}{1 - \quad 4\, \alpha_{I}\, \alpha_{II}} \tag{21a}$$

$$b_2 = \frac{\alpha_{I} + \alpha_{II} - \quad 2\, \alpha_{I}\, \alpha_{II}}{1 - \quad \alpha_{I}\, \alpha_{II}} \tag{21b}$$

Betrachtet man neben den beiden Gleichungen (21) die Gleichungen (7) und (8), so hat man vier Bestimmungsgleichungen, mit deren Hilfe man α_{I}, α_{II}, b_1, b_2 und r berechnen kann, wenn eine dieser fünf Größen

[1]) Nicht Rechnung tragen kann diese Theorie z. B. dem bei Molekülen sicher auftretenden Fall, daß Eigenschwingungen nur in einer Richtung möglich sind, wie etwa die Schwingungen von H gegen Cl im HCl. Solche Eigenschwingungen rufen aber eine Vergrößerung der Polarisierbarkeit in einer bestimmten Richtung im Molekül hervor (s. Gl. 3). Die Silbersteinsche Theorie ist deshalb vor allem in Gebieten anomaler Dispersion oft nicht anwendbar.

bereits anderweitig bekannt ist. Berechnungen dieser Art wurden von Cabannes[1]), Havelock[2]) und Ramanathan[3]) ausgeführt.

Vor der speziellen Diskussion an einzelnen Molekülen soll hier aber zunächst Art und Reichweite der gegenseitigen Wechselwirkung von Dipolen innerhalb eines Moleküls etwas eingehender behandelt werden. Wir greifen hierzu auf die Gleichungen (21) zurück. Aus diesen ergibt sich, wenn man $r^6 > \alpha_I \cdot \alpha_{II}$ voraussetzt, was im allgemeinen auch bei benachbarten Atomen eines Moleküls zutrifft, unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung für zweiatomige Moleküle die Beziehung

$$b_1 + 2\,b_2 = (\alpha_I + \alpha_{II}) \cdot \left(1 + \frac{2}{3}\,\frac{\alpha_I \cdot \alpha_{II}}{r^6}\right) \qquad (21\,c)$$

in der das Glied $\frac{2}{3}\,\frac{\alpha_I\,\alpha_{II}}{r^6}$ den von der gegenseitigen Wechselwirkung herrührenden Anteil bestimmt. Setzt man in (21 c) $r = 10^{-8}$ cm und $\alpha_I = \alpha_{II} = 10^{-24}\,\mathrm{cm}^3$ (was zugleich den Grenzfall der Bedingung $r^3 > \alpha$ darstellt), so betrüge die durch die Wechselwirkung hervorgerufene Vergrößerung der Polarisation 40 % ihres Gesamtbetrags, womit eine obere Grenze gegeben sein soll.

Aus den Gleichungen (21) geht hervor, daß die gegenseitige Beeinflussung der vom Licht primär induzierten Momente sehr stark von ihrem Abstand abhängt. Man wird deshalb, wenn man die Wechselwirkung zwischen zwei weiter voneinander entfernten Atomen eines größeren Moleküls betrachtet, diese praktisch vernachlässigen dürfen, sofern nicht die zwischenliegenden, sie verbindenden Atome eine besondere Rolle spielen. Da somit ein atomarer Dipol entferntere Atome im Molekül zu polarisieren nicht fähig sein soll, so ist zu erwarten, daß bei größeren Molekülen b_1 und b_2 und damit die molekulare Anisotropie einem endlichen Grenzwert zustreben muß, falls nicht eine stärkere Beeinflussung unter Vermittlung zwischenliegender Atome bzw. Atomgruppen auftritt. Die Tatsache, daß die beobachteten Depolarisationsgrade bei gesättigten Kohlenwasserstoffen den Wert 0,15 nie überschreiten, während sie theoretisch im Falle vollkommener Anisotropie ($b_2 = b_3 = 0$) nach Gleichung (5) den Wert 0,33 erreichen sollten, kann auf dieser Grundlage als Bestätigung der Silbersteinschen Theorie angesehen werden.

Das vorhandene experimentelle Material an anderen organischen Molekülen ist, ebenfalls mit Hilfe der Silbersteinschen Theorie, wie sie oben behandelt worden ist, auf Grund der Tetraedervorstellung

[1]) Cabannes, Diffusion moléculaire de la lumière.
[2]) T. H. Havelock, Phil. Mag. (7) **3**, 158 und 433, 1927.
[3]) K. Ramanathan, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 684, 1925; **110**, 123, 1926.

der organischen Chemie, gut zu verstehen, wie Tabelle 2 zeigt. (Abnahme der Δ-Werte bei Übergang von normalen zu verzweigten Ketten.)

Tabelle 2

Stoff	Formel	$100\,\Delta$
Butylalkohol	$H_3C-CH_2.CH_2.CH_2OH$	1,7
Isobutylalkohol	$\frac{H_3C}{H_3C}>CH.CH_2OH$	0,8
Tertiärbutylalkohol . .	H_3C, H_3C, H_3C $\to$ COH	0,7
Amylalkohol	$H_3C.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH$	1,3
Isoamylalkohol	$\frac{H_3C}{H_3C}>CH-CH_2-CH_2OH$	1,1

Ein starkes Anwachsen der Depolarisationsgrade tritt dagegen parallel mit der Zunahme der Molarrefraktion, d. h. der Polarisation, bei Molekülen mit C=C-Bindungen auf. Tabelle 3 läßt diesen Effekt deutlich erkennen.

Tabelle 3

$100\,\Delta$		
Äthan 1,6	Äthylen 3,0	Acetylen 12,0
Isopentan 1,3	Isoamylen 2,4	
Cyclohexan 1,0	Cyclohexen 2,2	Benzol 4,45
	Methylcyclohexen 2,2	Toluol 4,3

Beim Vorhandensein von Doppelbindungen wäre also eventuell mit einer stärkeren Beeinflussung auch entfernterer Atome des Moleküls untereinander zu rechnen. Es entsteht somit hier die Frage, inwieweit die oben bei den Kohlenwasserstoffen gemachten Voraussetzungen (fehlende Beeinflussung weit entfernter Atome über den zwischenliegenden Molekülteil) bei Molekülen mit Doppelbindung noch zutrifft. Zur näheren Beurteilung kann eine Reihe von experimentellen Tatsachen herangezogen werden, an Hand deren sich erkennen läßt, wie weit die polarisierende Wirkung permanenter Dipole (polarer Gruppen) innerhalb verschiedenartiger Moleküle sich erstreckt. Es handelt sich hier entsprechend der Größe und Stärke der permanenten Dipole um eine in viel stärkerem Maße sich äußernde, sonst aber qualitativ gleichartige Wechselwirkung innerhalb des Moleküls.

Zunächst kann aus dem Umstand, daß in homologen Reihen bei vielen organischen Dipolmolekülen der Wert des Dipolmoments unabhängig ist von der Länge der Kohlenwasserstoffkette [gleiches Moment z. B. bei den Molekülen $H_3C.CO.CH_3$ und $H_3C.CO.(CH_2)_8CH_3$][1]), erschlossen werden, daß, entsprechend den obigen Ergebnissen der Silbersteinschen Theorie, der polarisierende Einfluß einer polaren Gruppe durch gesättigte Ketten sehr gering ist. Zu demselben Ergebnis kommt man auf Grund der Resultate von Absorptionsmessungen an Molekülen mit benachbarten Dipolchromophoren[2]). So zeigt z. B. die erste ultraviolette Absorptionsbande der CO-Gruppe, die bei allen gesättigten aliphatischen Ketonen unabhängig vom Kohlenwasserstoffrest fast unverändert in dasselbe Wellenlängengebiet fällt[3]), in der COOH-Gruppe der Säuren infolge der Feldwirkung der OH-Gruppe eine starke Verschiebung. (Vgl. in Tabelle 4 Essigsäure und Aceton.)

Tabelle 4

Name	Formel	λ_{max} Å.-E	
Aceton	$CH_3.CO.CH_3$	2706	15,8
Diacetyl	$CH_3.CO.CO.CH_3$	2862	28
Acetonylaceton . . .	$CH_3.CO.(CH_2)_2.CO.CH_3$	2708	—
Essigsäure	$CH_3.COOH$	2080	35,5
Oxalsäure	COOH | COOH	2496	71
Bernsteinsäure	$CH_2.COOH$ | $CH_2.COOH$	2080	106,5

Dagegen verschwindet die starke gegenseitige Beeinflussung benachbarter Dipole sofort, wenn die polare CO-Gruppe durch eine oder mehrere gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen getrennt sind, wie dies die ebenfalls in Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnisse der von Henri[4]) ausgeführten Absorptionsmessungen an Diketonen und Dicarbonsäuren zeigen. Im Diacetyl ($H_3C.CO.CO.CH_3$) z. B. erscheint die Absorptionsbande der beiden benachbarten CO-Gruppen gegenüber der Absorptionsbande der gleichen Gruppen im Aceton völlig verschoben, während sie im Acetonylaceton ($H_3C.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$) in ihrer Lage gegenüber der des Acetons vollständig erhalten ist. Analoges gilt für die Absorptionsbande der COOH-Gruppe in der Oxalsäure, verglichen mit

[1]) K. L. Wolf, ZS. f. phys. Chem. (B) 2, 39, 1928.
[2]) Siehe hierzu auch Anm. 2 auf S. 26.
[3]) K. L. Wolf, l. c.; O. F. Rice, Proc. Roy. Soc. (A) 91, 76, 1928.
[4]) V. Henri, Études de photochimie.

der der Bernsteinsäure. Weiterhin kann der die gegenseitige Beeinflussung von Dipolen stark vermindernde Einfluß des Zwischenschaltens von CH_2-Gruppen auch aus den in Tabelle 5 gegebenen Zusammenstellungen der Dissoziationskonstanten der Halogen- und Oxyfettsäuren erschlossen werden.

Tabelle 5. Dissoziationskonstanten . 10^5

	Unsubstit. Säuren	α				β				γ				δ		
		Cl	Br	J	OH	Cl	Br	J	OH	Cl	Br	J	OH	Cl	Br	J
HCOOH	21															
$H_3C.COOH$	1,8	155	156	75	15											
$H_3C.CH_2.COOH$.	1,4	147	108	90	14	8,6	9,8	9,0	—	3,0	2,6	—	—			
$H_3C(CH_2)_2COOH$.	1,5	139	106	—	—	8,9	—	—	3,9	3,0	2,6	—	1,9			
$H_3C(CH_2)_3COOH$.	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—	3,0	2,6	2,3	—	2,0	1,9	
$H_3C(CH_2)_4COOH$.	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,9	1,9	1,7
HOOC.COOH . .	3800															
HOOC.CH	1500															
HOOC.CH	1000															
$HOOC(CH_2)_2COOH$	6,6															

Dieses hier angeführte experimentelle Material, das sich noch erweitern ließe, zeigt in überzeugender Weise die von der Theorie der atomaren Dipole geforderte gegenseitige Beeinflussung polarer Gruppen innerhalb eines Moleküls. Auch wird, wie dieses Material gleichfalls zeigt, bereits (im Sinne der Ausführung S. 22) durch eine CH_2-Gruppe die gegenseitige Wechselwirkung ganz erheblich vermindert, so daß man über eine CH_2-Gruppe bzw. CH_2—CH_2-Kette fast keine Beeinflussung der Absorptionsbanden bzw. der Dissoziationskonstanten mehr bekommt. Diese Verhältnisse werden aber fundamental geändert, wenn eine von einer polaren Gruppe ausgehende Beeinflussung über eine Doppel-, eine Dreifach- oder ein System von Mehrfachbindungen wirkt. Es zeigt sich nämlich dann eine merkliche Beeinflussung auch über mehrere Kohlenstoffatome. Diese leichtere Beeinflußbarkeit unter Vermittlung ungesättigter Kohlenstoffbindungen ist eine Folge der starken Polarisierbarkeit der Mehrfachbindung, die sich, wie schon früher erwähnt wurde, in einer deutlichen Zunahme der molekularen Anisotropie beim Übergang von gesättigten zu ungesättigten Molekülen äußert und parallel geht mit einer Erhöhung der Molrefraktion. Die relativ großen induzierten Momente der zwischengeschalteten Doppelbindungen spielen hier offensichtlich eine maßgebende Rolle. Auf die gleiche Ursache (große und stark anisotrope Polarisierbarkeit der Doppel- und vor

allem konjugierten Doppelbindung) geht offensichtlich in vieler Hinsicht das chemische Verhalten des Benzols zurück [Substitutionsregelmäßigkeiten, alternierende Polarität[1])]. Auch die bei den Dipolmomenten substituierter Benzolderivate festgestellten Abweichungen von den auf Grund vektorieller Zusammensetzung berechneten Werten sind (soweit nicht Valenzwinkelung und freie Drehbarkeit die Ursache sind) mit der Induktion durch den Ring in Zusammenhang zu bringen. So kann man etwa die bei Nitranilin[2]) beobachteten Abweichungen — wenigstens zum Teil — auf die durch die Kette bis zur NH_2-Gruppe induzierten Momente zurückführen[3]). Besonders deutlich geht die starke gegenseitige Beeinflussung polarer Gruppen unter Vermittlung von Doppel-

[1]) W. Hückel, Leipziger Vorträge 1929.

[2]) Das Moment des para-Nitranilins beträgt nach Höjendahl $7{,}1 \cdot 10^{-18}$. Vektoriell ergäbe sich maximal der Wert $5{,}25 \cdot 10^{-18}$. Dabei ist noch nicht berücksichtigt die Winkelung am Stickstoff, die einen noch kleineren Wert bedingen würde. Der für die Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung angegebene Wert von $1{,}85 \cdot 10^{-18}$ wäre also eine untere Grenze. Eine neue Bestimmung des Moments des para-Nitranilins mit K. Petry (erscheint demnächst in dessen Kieler Dissertation) konnte die Existenz des Effektes bestätigen, doch ist er wesentlich kleiner (gemessenes Moment $= 6{,}15 \cdot 10^{-18}$, Abweichung also nur noch $0{,}90 \cdot 10^{-18}$. Bei dieser Messung wurden im Gegensatz zu der Höjendahlschen übersättigte Lösungen vermieden). Aus reichhaltigem Material über die Ultraviolettabsorption disubstituierter Benzole, das ebenfalls in letzter Zeit gemeinsam mit K. Petry gewonnen wurde, ersieht man ferner, daß, außer wenn eine der Substituenten eine NO_2-Gruppe ist, eine merkliche gegenseitige Beeinflussung zweier polarer Gruppen in p-Stellung nicht stattfindet. So ist z. B. die Lage der ersten Absorptionsbande von Chlorphenol gegenüber der Lage der gleichen Bande in Benzol um einen Betrag verschieden, der sich additiv aus der Verschiebung von Phenol und Chlorbenzol gegen Benzol zusammensetzt. Das analoge gilt z. B. für p-Dichlorbenzol, p-Phenylendiamin, p-Chloranilin, Hydrochinon und seine Äther. Bei den o- und m-Verbindungen bestehen dagegen starke Abweichungen von der Additivität (bis zu 50 %).

[3]) Letzthin hat Herzfeld (Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 1918, 1930) versucht, Abweichungen dieser Art theoretisch zu berechnen, indem er das resultierende Moment disubstituierter Benzole durch den Ausdruck:

$$\mu = m_{01} + m_{i1} + m_{02} + m_{i2} + m_i'$$

darstellt, in welchem m_{01} und m_{02} die unbeeinflußten Momente der polaren Gruppen, m_{i1} und m_{i2} die durch den Raum induzierten Momente und m_i' die vier durch die polaren Gruppen in den CH-Gruppen induzierten Momente sind. Doch werden die bei einer reinen Vektoraddition der Momente m_{01} und m_{02} auftretenden Abweichungen mit dem Experiment durch den Herzfeldschen Ansatz kaum besser erklärt, wie dies die von Herzfeld gegebene Zusammenstellung der gemessenen und der von ihm berechneten resultierenden Gesamtmomente der Moleküle zeigt. Dies ist wenigstens zum Teil wohl darauf zurückzuführen, daß bei den Rechnungen nicht, wie es z. B. prinzipiell in den Gleichungen (20) und (21) geschah, die rücklaufige induktive Beeinflussung der induzierten Dipole auf die induzierende polare Gruppe mitberücksichtigt wurde, also von der gegenseitigen Beeinflussung der permanenten Dipole durch den Benzolring hindurch abgesehen wurde, und ferner darauf, daß der Anisotropie der Kohlenstoffbindungen in Benzol, die den zuletzt genannten Effekt stark vergrößert, nicht Rechnung getragen wurde.

bindungen auch aus der starken Änderung der Dissoziationskonstanten von Maleinsäure beim Übergang zu Bernsteinsäure (Tab. 5), und von Benzylessigsäure beim Übergang zu Propiolsäure hervor. Die Beeinflussung über die Doppelbindung ist hier so stark, daß z. B. die Dissoziation der Maleinsäure von der gleichen Größenordnung ist wie die von der Oxalsäure und 10^3mal so stark wie die der Bernsteinsäure.

Nachdem so über die Art und Reichweite der von der Silbersteinschen Theorie vorausgesetzten gegenseitigen Beeinflussung die nötigen Grundlagen gegeben sind, kann zu spezielleren Rechnungen an einzelnen Molekülmodellen auf Grund der Gleichungen (20), (21) und (7), (8) übergegangen werden. Wie schon erwähnt, besteht bei zweiatomigen Molekülen, mit denen begonnen werden soll, die Möglichkeit, α_I, α_{II}, b_1, b_2 und r zu berechnen, wenn eine dieser Größen anderweitig bekannt ist. Mit Hilfe des aus Bandenspektren berechenbaren Atomabstandes r hat Havelock[1]) auf diesem Wege an HCl und mit Hilfe des aus HCl berechneten Atomrefraktionswertes für H an weiteren Hydriden Rechnungen dieser Art angestellt. Jedoch entstehen bei solchen Rechnungen an Hydriden prinzipielle Bedenken, da eine Abgrenzung der einzelnen Atombezirke gegeneinander bei Hydriden stets willkürlich und undefiniert bleiben wird[2]). Man wird hier besser mit Pseudoatomen im Sinne des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes zu rechnen haben (näheres vgl. Wolf, Briegleb und Stuart, l. c.).

Mehr Bedeutung kommt dagegen Rechnungen an den zweiatomigen Molekülen N_2, O_2, H_2 zu, wie sie von Ramanathan[3]) und Cabannes[4]) ausgeführt worden sind. Da hier die Voraussetzungen der Silbersteinschen Theorie besser zutreffen, als bei den Hydriden, wäre eine gute Übereinstimmung der experimentell gefundenen Daten mit den von Ramanathan und Cabannes berechneten Werten zu erwarten.

Tabelle 6

	Cabannes		Ramanathan		r auf Grund anderer physikalischer Daten				
	Δ beob.	r ber.	Δ beob.	r ber.	Kristallgitter	Viskosität	Wärmeleitfähigkeit	Diffusion	Boyle-Mar.
H_2	0,027	1,44	0,037	1,37	—	1,36	1,36	1,36	1,27
O_2	0,064	1,56	0,089	1,46	1,30	1,81	1,81	1,82	1,70
N_2	0,036	1,61	0,0406	1,90	1,36	1,89	1,89	1,92	1,78
Cl_2	0,043	2,35	—	—	2,10	2,70	—	—	—

1) T. H. Havelock, Phil. Mag. (7) **3**, 158, 1927.

2) Anm. bei der Korrektur: Siehe hierzu auch F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930 (speziell S. 250).

3) K. Ramanathan, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 684, 1925; **110**, 123, 1926.

4) J. Cabannes, l. c.

Dies ist in der Tat, wie Tabelle 6 zeigt, der Fall. Die r-Werte sind nach den Gleichungen (20), (21), (7) und (8) unter Zugrundelegung der experimentell gemessenen Δ-Werte und der bekannten Molarrefraktionswerte berechnet. Im Gegensatz zu den in Tabelle 6 angeführten Molekülen H_2, O_2, N_2, Cl_2 zeigt sich bei NO und CO eine auffallende Abweichung zwischen Berechnung und Experiment, was auf tiefgreifende Änderungen in den Atomeigenschaften von N und O bzw. C und O bei der Bindung schließen läßt. Es ist zu beachten, daß bei CO z. B. auch der aus den Bandenspektren berechnete Abstand zwischen C und O, verglichen mit dem von H und Cl im HCl abnorm klein erscheint[1]). Die Abgrenzung der Atombezirke im Molekül dürfte auch hier Schwierigkeiten machen[2]).

Bei drei- (und mehr-)atomigen Molekülen spielt der (bzw. die) Winkel 2β zwischen den Verbindungslinien des Zentralatoms mit den äußeren Atomen eine Rolle. Die Abhängigkeit der drei Polarisierbarkeiten b_1, b_2, b_3 eines dreiatomigen Moleküls vom Typ BAB von den atomaren Polarisierbarkeiten α_{I} und α_{II}, dem Winkel β und dem Abstand r (vgl. Abb. 3) läßt sich auf Grund der Vorstellung der induzierten atomaren Dipole nach Havelock durch folgende Beziehungen darstellen:

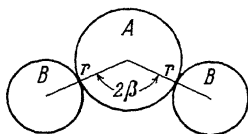



Abb. 3

$$\left.\begin{aligned}
b_1 &= \frac{\left(1-\frac{\alpha_1}{8r^3\sin^3\beta}\right)\left\{2\alpha_1+\alpha_2-\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^3}\left(\frac{1}{4\sin^3\beta}+4-12\sin^2\beta\right)\right\}-36\frac{\alpha_1^2\alpha_2}{r^6}\sin^2\beta\cos^2\beta}{\left(1-\frac{\alpha_1}{8r^3\sin^3\beta}\right)\left\{1\quad\frac{\alpha_1}{4r^3\sin^3\beta}-\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}(1-3\sin^2\beta)^2\right\}-18\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}\left(1-\frac{\alpha_1}{4r^3\sin^3\beta}\right)\sin^2\beta\cos^2\beta}\\
b_2 &= \frac{\left(1+\frac{\alpha_1}{4r^3\sin^3\beta}\right)\left\{2\alpha_1+\alpha_2+\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^3}\left(\frac{1}{8\sin^3\beta}-4+12\cos^2\beta\right)\right\}-36\frac{\alpha_1^2\alpha_2}{r^6}\sin^2\beta\cos^2\beta}{\left(1+\frac{\alpha_1}{4r^3\sin^3\beta}\right)\left\{1+\frac{\alpha_1}{8r^3\sin^3\beta}-\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}(1-3\sin^2\beta)^2\right\}-18\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}\left(1+\frac{\alpha_1}{8r^3\sin^3\beta}\right)\sin^2\beta\cos^2\beta}\\
b_3 &= \frac{2\alpha_1+\alpha_2+\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^3}\left(\frac{1}{8\sin^3\beta}-4\right)}{1+\frac{\alpha_1}{8r^3\sin^3\beta}-2\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}}
\end{aligned}\right\}\quad(22)$$

Die Gleichungen (5), (6) und (22) geben also die Möglichkeit, zu entscheiden, ob Moleküle gestreckt oder gewinkelt sind. So findet man nach Havelock[3]) für H_2O eine gewinkelte Molekülform. Eine genaue

[1]) Siehe z. B. den Artikel von Mecke im Handb. d. Phys. Bd. XXI.

[2]) Die noch fehlende Messung der Kerrkonstanten macht es leider unmöglich, das Problem der CO-Bindung hier im einzelnen zu behandeln. Es besteht die Hoffnung, daß eine diesbezügliche Diskussion Belege zur Theorie der CO-Bindung (E. Hückel, ZS. f. Phys. **60**, 423, 1930) erbringen könnte. Weiteres über CO siehe später.

[3]) T. H. Havelock, Phil. Mag. (7) **3**, 158, 1927.

Berechnung des Winkelwertes ist indes nicht möglich, da die Messungen der Depolarisationsgrade dazu noch nicht genau genug sind und da vor allem die bei den zweiatomigen Hydriden geäußerten Bedenken quantitative Winkelberechnung illusorisch machen. Bei den von Cabannes, Ramanathan und Havelock behandelten wasserstofffreien Molekülen N_2O, CO_2 und CS_2 haben wir eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung der berechneten Werte mit dem Experiment, wie Tabelle 7

Tabelle 7

	Δ Berechnet Cabannes	Δ Berechnet Ramanathan	Δ Experimentell
N_2O	0,133	0,157	0,125
CO_2	0,094	0,108	0,098
CS_2	0,125	0,125	0,115

zeigt. Diese letztgenannten Berechnungen sind alle unter Annahme einer vollständig gestreckten Molekülform gemacht, die auch anderweitig bereits sichergestellt ist [1]).

Neben diesen einfachen Molekülen sind auch organische Moleküle hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Depolarisationsgrad auf Grund der Theorie der atomaren Dipole diskutiert worden (Cabannes, l. c.). Über die Anisotropie des Methans ist bereits oben das Wesentliche gesagt worden. Bei einer Diskussion der Anisotropie der höheren Kohlenwasserstoffe muß die den abgeschlossenen Oktetts zuzuschreibende schwache Anisotropie, falls Cabannes' Beobachtungen richtig sind, als Korrektionsglied in Rechnung gesetzt werden, und zwar setzt Cabannes selbst diese von ihm als „atomare Anisotropie des C-Atoms“ bei seinen Rechnungen eingeführte Anisotropie generell gleich 0,005. Dieser Wert ist, wenn reell, jedoch sicher zu hoch und dürfte sich außerdem ändern, wenn etwa das im CH_4 und CCl_4 symmetrische Oktett bei teilweisem Ersatz der H- bzw. Cl-Atome durch CH_3-Gruppen oder andere organische Radikale in seiner Symmetrie gestört wird. So ist z. B. die Ladungsverteilung in dem an andere C-Atome gebundenen CH_3- bzw. CH_2-Oktett unsymmetrisch, wie ja schon aus dem Umstand hervorgeht, daß die CH_3-Gruppe als polare Gruppe in unpolaren Molekülen auftritt. Die vielen von Cabannes auf Grund der Theorie der atomaren

[1]) A. Eucken, ZS. f. phys. Chem. **100**, 159, 1922; ZS. f. Phys. **37**, 714, 1926; K. L. Wolf, ZS. f. phys. Chem. **131**, 90, 1927; H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928; Gosh, Mahanti und Mukherjee, ebenda **58**, 200, 1929; C. T. Zahn, Phys. Rev. **35**, 848, 1930.

Dipole aus den gemessenen Depolarisationswerten gezogenen Schlüsse bezüglich der Konstitution organischer Moleküle (homologe Reihen usw.) sind aus den genannten Gründen in den meisten Fällen als sehr unsicher zu bezeichnen, besonders, da er (abgesehen von der Unsicherheit des seinen Rechnungen zugrunde gelegten Korrektionsgliedes der atomaren Anisotropie des C-Atoms) bei seinen Berechnungen unter den vielen durch die freie Drehbarkeit bedingten Lagen meist nur diejenigen berücksichtigt, bei denen alle C-Atome in einer Ebene liegen und diese zudem nur teilweise, so daß viele z. B. beim Vergleich der Paraffine mit anderen homologen Reihen (Alkoholen und Fettsäuren) bei Cabannes auftretende Widersprüche nur vorgetäuscht sein dürften. Schließlich sei noch bemerkt, daß bei Betrachtungen dieser Art bisher die Möglichkeit einer starken Temperaturabhängigkeit der Depolarisationsgrade noch nicht berücksichtigt worden ist. Eine solche ist aber gerade bei den organischen Molekülen in sehr vielen Fällen auf Grund der durch die „freie Drehbarkeit" bedingten Verhältnisse [1]) zu erwarten [2]), derart, daß in der Temperaturabhängigkeit der Δ-Werte sich ein direkter Einfluß von Zahl, Stärke und relativer Lage der polaren Gruppen im Molekül bemerkbar macht. Leider fehlt diesbezügliches Material noch so gut wie vollständig.

2. Aus der Kombination von Depolarisation und Kerreffekt zu erhaltende Resultate

Eine Moleküldiskussion auf Grund von Lichtzerstreuungsdaten allein führt, wie aus dem Bisherigen hervorgeht, nur in speziellen Fällen (Moleküle mit Rotationssymmetrie usw.) zu eindeutigen Ergebnissen, die aber infolge der geringen Meßgenauigkeit meist auch nur qualitativen Charakter haben. Weiterhin ergibt sich keine Möglichkeit, lediglich mit Hilfe von Depolarisationsdaten bei Dipolmolekülen Aussagen zu machen über die Lagen des Moments zu den Achsen größter bzw. kleinster Polarisierbarkeit. In dieser Hinsicht führt erst die Zuhilfenahme der Kerrkonstanten weiter [3]). Wir beginnen damit, die Formeln (5) bzw. (7)

---

[1]) Man dürfte ohne Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Depolarisation jeweils nur Substanzen miteinander vergleichen, deren Depolarisationsgrade auf bezüglich der freien Drehbarkeit „korrespondierende" Zustände bezogen sind (s. hierzu K. L. Wolf, Transact. of the Faraday-Society 1930, S. 315—320 und S. 350—351.

[2]) Siehe Anm. 1 auf S. 31.

[3]) Berechnungen dieser Art hat zuerst Gans [Ann. d. Phys. (4) **65**, 97, 1921] angestellt. Weitere diesbezügliche Betrachtungen an Dämpfen siehe bei Raman und Krishnan, Phil. Mag. (7) **3**, 713, 1927; H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **55**, 358, 1929; K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 163, 1929; H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **63**, 533, 1930.

für die Lichtzerstreuung und die Gleichungen (14) bis (16) für die Kerrkonstante zu kombinieren und auf eine für weitgehendere Molekülberechnungen geeignete Form zu bringen.

a) Dipollose Moleküle (Gase)

Beschränken wir uns auf dipollose Moleküle, so wird nach den Gleichungen (15) und (16b) $K = K_1$ und, wenn in Gleichung (19) noch $n^2 + 2 = \varepsilon + 2 = 3$ gesetzt wird, was bei dipollosen Gasen zulässig ist,

$$K = K_1 = \frac{\pi N (\varepsilon - 1)}{15 k T (n^2 - 1)} [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]. \quad (23)$$

Nun folgt ferner für die Depolarisation von Gasen aus (5)

$$\left. \begin{aligned} 9 \alpha^2 \frac{10 \Delta}{6 - 7 \Delta} - \frac{81}{16 \pi^2 N^2} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2 \cdot \frac{10 \Delta}{6 - 7 \Delta} \\ = [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Macht man jetzt noch die für dipollose Gase gültigen Vereinfachungen, daß $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ durch $\frac{2}{3} (n - 1)$ und $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ durch $\frac{\varepsilon - 1}{3} = \frac{2}{3} (\sqrt{\varepsilon} - 1)$ $= \frac{2}{3} (n_\infty - 1)$ ersetzt werden darf, so folgt für Gase unter Berücksichtigung von Gleichung (5) und (6):

$$\alpha^2 = \frac{(n - 1)(n_\infty - 1)}{2 \pi^2 N^2 k T} \cdot \frac{\Delta}{6 - 7 \Delta} \quad (25)$$

und

$$\left. \begin{aligned} K &= \frac{3}{2} \frac{(n - 1)(n_\infty - 1)}{\pi N k T} \cdot \frac{\Delta}{6 - 7 \Delta} \\ &= \frac{\pi N}{15 k T} \frac{(n_\infty - 1)}{(n - 1)} [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]. \end{aligned} \right| \quad (26)$$

Setzt man in (26) für N und k die entsprechenden Zahlenwerte ein, so erhält man für 760 mm Druck unabhängig von der Temperatur

$$K = 4{,}75 \cdot 10^{-7} (n - 1)(n_\infty - 1) \cdot \frac{\Delta}{6 - 7 \Delta} \quad (27)$$

Für n und $n_\infty = \sqrt{\varepsilon}$ sind die zur betreffenden Temperatur gehörigen Zahlenwerte einzusetzen, während Δ im wesentlichen von der Temperatur unabhängig sein dürfte[1]). Man ersieht also, daß es möglich ist, direkt

[1]) Bei Molekülen mit gegeneinander „frei drehbaren Gruppen“, deren Konstellation zueinander von der Temperatur abhängt, ist jedoch die Möglichkeit einer Temperaturabhängigkeit der von der gegenseitigen Stellung der drehbaren Gruppen abhängigen Anisotropie gegeben (vgl. S. 34). . Bei den in Tabelle 8 aufgeführten Beispielen kommt dieser Effekt nicht in Frage.

und unabhängig von Messungen der Lichtzerstreuung auf Grund von Messungen der elektrooptischen Kerrkonstanten Depolarisationsgrade zu berechnen, wobei besonders wichtig ist, daß infolge der großen experimentellen Schwierigkeiten der Messungen der Lichtzerstreuung an Gasen die auf Grund solcher Rechnungen sich ergebenden Depolarisationsgrade wesentlich genauer sein dürften, als die direkt gemessenen. Zur Prüfung der Richtigkeit der Gleichung (26) bzw. (27) sind in der Tabelle 8

Tabelle 8

Substanz	beob. [1]	$K \cdot 10^{15}$	
		beob. [2]	ber. n. Gl. (27)
He . .	?		< 0,007
Ne . .	< 1		< 0,004
Ar . .	0,55		0,032
Kr . .	0,55	unmeßbar klein	0,071
Xe . .	0,55		0,20
H_2 . .	2,7		0,035
N_2 . .	3,6		0,24
O_2 . .	6,4		0,34
Cl_2 . .	4,3	2,18	2,12
CO_2 .	9,8	1,42	1,70
CS_2 .	11,5	27,0	20,2
N_2O .	12.5	3,01	2,96
C_2H_2 .	(12)	1,8	3,4

von einer Reihe dipolloser Substanzen mit Hilfe der gemessenen Depolarisationsgrade die zugehörigen Kerrkonstanten berechnet und mit den gemessenen Daten verglichen. Wie zu ersehen, ist die Übereinstimmung durchaus befriedigend. Die vereinzelt auftretenden Abweichungen sind auf Meßfehler bei der experimentellen Bestimmung der Δ-Werte zurückzuführen, besonders bei $(CH)_2$ (frühe Messungen von Strutt) und bei CCl_4 (kleines Δ!).

Im Falle der Rotationssymmetrie ($b_2 = b_3$) folgt aus (26) die Gleichung

$$(b_1 - b_2)^2 = K \frac{15\,k\,T}{2\pi N} \frac{n-1}{n_\infty - 1}. \qquad (26')$$

Eine Berechnung der b_1 ist nach den oben entwickelten Formeln bei dipollosen Molekülen nur im Falle der Rotationssymmetrie auf Grund von (8) oder (26′) möglich, wobei die Zuordnung der gefundenen Werte zu b_1 und $b_2 = b_3$, wie bereits gesagt, zunächst unbestimmt bleibt. Sie kann

[1] Literatur siehe in dem zitierten Buch von Cabannes.
[2] Messungen von Hansen und Szivessy siehe Tabelle 15.

jedoch dann meist auf Grund der Theorie der atomaren Dipole geschehen. In Tabelle 9 sind Berechnungen dieser Art für die dipollosen Substanzen

Tabelle 9

Substanz	$100\,\Delta$ [1]	$K \cdot 10^{15}$ [2] für 18° C	$\alpha \cdot 10^{25}$	$(b_1-b_2) \cdot 10^{25}$ [3]	$\frac{b_1-b_2}{3\alpha}$	$b_1 \cdot 10^{25}$	$b_2 \cdot 10^{25}$
H_2	2,7	—	8,2	3,8	0,15	10,7	6,9
N_2	3,6	—	17,6	9,3	0,17	23,8	14,5
O_2	6,4	—	16,0	11,4	0,24	23,5	12,1
Cl_2	4,3	2,18	45,3	28,1	0,22	65,3	37,3
CO_2	9,8	1,42	26,5	22,0	0,28	41,3	19,3
CS_2	11,5	27,0	87,6	98	0,37	153	55
N_2O	12,5	3,01	30,0	33,0	0,36	52	19
C_2H_2	(12)	1,8	33,2	23,5	0,24	48,9	25,4
C_6H_6	4,5	—	107	64	0,20	64	128
C_6H_{12} . . .	1,0	—	109	30	0.09	89	119

durchgeführt, für die Messungen der Depolarisation bzw. des Kerreffekts im Dampfzustand vorliegen und bei denen außerdem die Voraussetzung der Rotationssymmetrie plausibel erscheint. Es sei hier besonders darauf hingewiesen, daß die gemessenen Kerrkonstanten von Substanz zu Substanz sehr stark schwanken und daß recht große Werte schon hier auftreten (CS_2). Doch sind die Absolutwerte der Kerrkonstanten bei Dipolmolekülen meist noch sehr viel größer als beim CS_2.

b) Dipolmoleküle (Gase)

Da bei Dipolmolekülen $\Theta_2 \neq 0$ ist, so muß bei einer Verwendung der gemessenen Kerrkonstanten zu Moleküldiskussionen eine Zerlegung der gemessenen K-Werte in das Anisotropieglied K_1 und das Dipolglied K_2 vorgenommen werden. Eine solche Zerlegung läßt sich auf verschiedene Weise ermöglichen. Einmal kann man zur Berechnung von K_2 von K den auf Grund der Gleichung (26) berechneten K_1-Wert abziehen (wobei dann bei Dipolmolekülen n_∞ nicht mehr durch $\sqrt{\varepsilon}$ ersetzt werden darf). Weiterhin erscheint es prinzipiell möglich, auf Grund der verschiedenen Temperaturabhängigkeit von Θ_1 und Θ_2 bzw. K_1 und K_2 die Zerlegung vorzunehmen. Wir werden zur Bestimmung von K_2 stets den ersten Weg einschlagen, da vorläufig genügend Material über einwandfreie Messungen der Temperaturabhängigkeit des elektrooptischen Kerreffekts über größere Temperaturbereiche nicht vorhanden ist und außerdem das

[1] Die Δ sind dem zitierten Buch von Cabannes entnommen.
[2] Literatur bezüglich der Beobachtungen siehe in Tabelle 15.
[3] Zur Berechnung wurden überall, wo die erforderlichen Messungen vorliegen, die K-Werte, in den übrigen Fällen die Δ-Werte benutzt.

Vorhandensein frei drehbarer Gruppen eine Temperaturabhängigkeit des Moments und der Anisotropie (vgl. S. 31, Anm. 1 und S. 30) möglich erscheinen läßt, die zu einer von den Gleichungen (15) und (16a und b) abweichenden Temperaturabhängigkeit führen würden.

Während für K_1 bei Dipolmolekülen im wesentlichen dasselbe gilt wie für Moleküle ohne elektrisches Moment, ergeben sich für K_2 eine Reihe neuer Gesichtspunkte, die durch die für die einzelnen Moleküle relativ stark wechselnde Größe des permanenten Moments und durch dessen Lagerung bezüglich der drei Hauptachsen der Polarisierbarkeit im Molekül bedingt sind. Je nach der Lage des permanenten Moments zu den Richtungen größter und kleinster Polarisierbarkeit kann K_2 positiv oder negativ sein [was früher des näheren über das Vorzeichen von K gesagt war, gilt exakt über das Vorzeichen von K_2][1]. Während früher bei der Diskussion des Vorzeichens von K spezielle Lagen des permanenten Moments zu den Richtungen größter und kleinster Polarisierbarkeit vorausgesetzt wurden, muß nun dazu übergegangen werden, den allgemeinen Fall zu betrachten, daß μ beliebige Lagen zu den Achsen der Polarisierbarkeit einnimmt, und zwar soll zunächst der Fall behandelt werden, daß R o t a t i o n s s y m m e t r i e (hinsichtlich der Polarisierbarkeit) besteht. Für diesen Fall erhält man aus (16b) und (14) die folgenden beiden Ausdrücke:

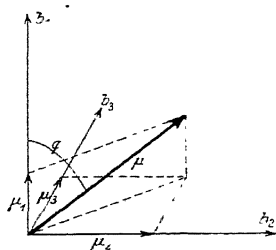



Abb. 4

$$\Theta_2 = \frac{1}{45\,k^2\,T^2}\,[(2\,\mu_1^2 - \mu_2^2 - \mu_3^2)\,(b_1 - b_2)], \tag{28}$$

$$K_2 = \frac{(n^2-1)\,(n^2+2)}{180\,n^2\,\alpha\,k^2\,T^2}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 [(2\,\mu_1^2 - \mu_2^2 - \mu_3^2)\,(b_1 - b_2)]. \tag{29}$$

Da infolge der vorausgesetzten Rotationssymmetrie stets durch entsprechende Wahl der Lage von b_2 und b_3 im Molekül erreicht werden kann (durch Drehen des molekülfesten Achsenkreuzes um b_1 als Rotationsachse), daß $\mu_2 = \mu_3$ wird, können die Gleichungen (28) und (29) auch in der Form

$$\Theta_2 = \frac{2}{45\,k^2\,T^2}\,[(\mu_1^2 - \mu_2^2)\,(b_1 - b_2)], \tag{28a}$$

$$K_2 = \frac{(n^2-1)\,(n^2+2)}{90\,n^2\,\alpha\,k\,T^2}\left(\frac{\varepsilon+2}{3}\right)^2 [(\mu_1^2 - \mu_2^2)\,(b_1 - b_2)] \tag{29a}$$

[1]) Jedoch ist meist $|K_2| \gg |K_1|$, wie aus Tabelle 10 zu ersehen ist, so daß K_2 meist das Vorzeichen von K bestimmt.

geschrieben werden. Ist φ der Winkel, den μ mit b_1 als Rotationssymmetrieachse bildet (siehe Abb. 4), so gelten ferner, da

$$\mu_2^2 = \mu_3^2 = \frac{\mu^2}{2} \sin^2 \varphi$$

und

$$\mu_1^2 = \mu^2 \cdot \cos^2 \varphi$$

ist, die Beziehungen

$$\vartheta_2 = \frac{1}{45\, k^2\, T^2} \left[\mu^2 (3 \cos^2 \varphi - 1)(b_1 - b_2)\right] \tag{28b}$$

und

$$K_2 = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{180\, n^2\, \alpha\, k^2\, T^2} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \left[\mu^2 (3 \cos^2 \varphi - 1)(b_1 - b_2)\right]$$
$$- \frac{\pi N (n^2 + 2)^2}{135\, n^2\, k^2\, T^2} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right) \left[\mu^2 (3 \cos^2 \varphi - 1)(b_1 - b_2)\right], \tag{29b}$$

oder, da (29b) nur für Gase exakt gültig ist,

$$K_2 = \frac{\pi N}{15\, k^2\, T^2} \left[\mu^2 (3 \cos^2 \varphi - 1)(b_1 - b_2)\right]. \tag{30}$$

Wir betrachten zunächst die beiden Extremfälle, daß $\varphi = 0^0$ oder 90^0 ist; dabei müssen wir folgende Fälle unterscheiden:

I.

$\varphi = 90^0$ [μ in der Ebene $(b_2 b_3)$].

1. $b_1 > b_2 = b_3$, K_2 negativ,
2. $b_1 < b_2 = b_3$, K_2 positiv.

II.

$\varphi = 0^0$ [$\mu \perp$ zur Ebene $(b_2 b_3)$].

1. $b_1 > b_2 = b_3$, K_2 positiv,
2. $b_1 < b_2 = b_3$, K_2 negativ.

Wir ersehen also, daß immer, wenn μ in die Richtung größter Polarisierbarkeit fällt, K_2 positiv, dagegen wenn μ senkrecht zur Richtung größter Polarisierbarkeit steht, K_2 negativ wird. Die Lage des Moments im Molekül, bei der K_2 (beim Übergang von $\varphi = 0^0$ zu $\varphi = 90^0$) gleich Null wird, ist bestimmt durch die Beziehung $3 \cos^2 \varphi - 1 = 0$. Daraus folgt als Grenzwinkel φ_0, für den K_2 von positiven Werten zu negativen Werten übergeht, der Wert $\varphi_0 = 54^0\, 44'$.

Hinsichtlich quantitativer Berechnungen an rotationssymmetrischen Molekülen läßt sich jetzt folgendes sagen: Gelingt die Zerlegung von K

in das Anisotropieglied K_1 und das Dipolglied K_2, so stehen zur Berechnung der drei Unbekannten b_1, b_2 und φ die drei Gleichungen

$$\text{I.}\quad b_1 + 2\,b_2 = 3\,\alpha \qquad \text{(Molrefraktion)},$$

$$\text{II.}\quad (b_1 - b_2) = 3\sqrt{\frac{5\,\Delta}{6 - 7\,\Delta}}\cdot\alpha \qquad \text{(Depolarisation)},$$

$$\text{III.}\quad K_2 = \frac{\pi N}{15\,k^2\,T^2}\left[\mu^2\,(3\cos^2\varphi - 1)\,(b_1 - b_2)\right] \qquad \text{(Kerreffekt)}$$

zur Verfügung.

Damit ist also die Möglichkeit gegeben, für rotationssymmetrische Moleküle sowohl die Hauptachsen der Polarisierbarkeit als auch die Lage des Moments zu diesen Achsen zu berechnen.

Bei den dreiachsigen (nicht rotationssymmetrischen) Molekülen ist die Lage des Moments zu den Achsen der Polarisierbarkeit nicht so einfach berechenbar wie bei rotationssymmetrischen Molekülen. Jedoch läßt sich in vielen Fällen übersehen, daß das Moment in Richtung einer der drei Achsen des Polarisationsellipsoids fallen muß. Für diesen Fall, daß nämlich $\mu = \mu_1$ bzw. $= \mu_2$ bzw. $= \mu_3$ ist, hat man nur noch die drei Unbekannten b_1, b_2 und b_3, zu deren Bestimmung wieder drei Gleichungen zur Verfügung stehen:

$$\text{I}'.\quad b_1 + b_2 + b_3 = 3\,\alpha \qquad \text{(Molrefraktion)},$$

$$\text{II}'.\quad (b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2 = \frac{10\,\Delta}{6 - 7\,\Delta}\,(3\,\alpha)^2 \qquad \text{(Lichtzerstreuung)},$$

$$\text{III}'.\quad [2\,b_1 - (b_2 + b_3)] = \frac{15\,k^2\,T^2}{\mu_1^2\,\pi N}\cdot K_2 \qquad \text{(Kerreffekt)}.$$

Dabei ist in den hier angegebenen Gleichungen I′ bis III′ $\mu = \mu_1$ gewählt, was keine Spezialisierung bedeutet, da ja erst die Rechnung ergibt, ob der zugehörige b_1-Wert der Wert größter, mittlerer oder kleinster Polarisierbarkeit ist. Die Zuordnung von b_2 und b_3 zu bestimmter Richtung im Molekül hat dann noch mit Hilfe der Silbersteinschen Theorie zu geschehen.

Bezüglich des Vorzeichens von K_2 ist zu bemerken, daß, falls Rotationssymmetrie nicht besteht, und falls ferner $\mu = \mu_1$ sei, für $b_2 > b_1 > b_3$ oder $b_2 < b_1 < b_3$ K_2 positiv ist, wenn $2\,b_1 > b_2 + b_3$, und negativ, wenn $2\,b_1 < b_2 + b_3$ ist.

Die beiden Gleichungssysteme I bis III und I′ bis III′ gestatten eine ins einzelne gehende Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der Moleküle in den Fällen, in denen entweder Rotationssymmetrie bezüglich der Polarisierbarkeit oder das Zusammenfallen der Richtung des permanten Moments mit einer der drei Hauptachsen des Deformationsellipsoids vorausgesetzt werden kann. Da eine dieser Voraussetzungen

sehr oft zutrifft, sind die beiden Gleichungssysteme geeignet zur Moleküldiskussion bei den meisten Substanzen, für die die nötigen Messungen vorliegen.

Die Auswertung der Messungen auf dieser Basis ist in Tabelle 10 gegeben. Alles Nötige über Herkunft der verwandten Messungen sowie über die Art der Berechnung ist in den der Tabelle beigegebenen Erläuterungen sowie in der bereits genannten Arbeit von Wolf, Briegleb und Stuart zu ersehen.

Die zur Berechnung von K_1 nach Gleichung (27) erforderlichen Werte für $n - 1$ für $\lambda = 589\ \mu\mu$ wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen, die ebenfalls erforderlichen Werte für $n_\infty - 1$ konnten, soweit Dipolmomentmessungen anhand der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation des Dampfes vorliegen, aus den diesbezüglichen Arbeiten (Fuchs, Sänger, Stuart, Zahn) bestimmt werden, in den übrigen Fällen wurden die $(n_\infty - 1)$-Werte geschätzt, wodurch eine weitere Unsicherheit von etwa 5 % in die betreffenden K_1-Werte kommt.

Zu den Einzelresultaten sei noch folgendes ergänzend gesagt: Bei HCl kann Rotationssymmetrie mit Sicherheit vorausgesetzt werden, wobei Symmetrieachse und Richtung des permanenten Momentes zusammenfallen (in Richtung H $\rightarrow$ Cl). Die Rechnung ergibt dann[1]), daß die Polarisierbarkeit in eben dieser Richtung am größten ist. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Forderung der Theorie der atomaren Dipole.

Das Analoge ergibt sich bei CO und HCN.

Bei Schwefelwasserstoff fällt das Moment in die Achse mittlerer Polarisierbarkeit. K_2 ist positiv, da $2b_1 > b_2 + b_3$ ist. Die Tatsache, daß $b_1 \neq b_2 \neq b_3$ gefunden wird, ist ein Beleg für die gewinkelte Gestalt des Moleküls, so daß die theoretisch unwahrscheinliche[2]) unsymmetrische Stabform auch experimentell widerlegt ist. Das gleiche gilt für SO_2, mit dem Unterschied, daß dort $K_2 < 0$ ist, da $2b_1 < b_2 + b_3$ ist. Die Befunde bei CH_3Cl und CCl_3H sind in guter Übereinstimmung mit der Tetraederhypothese. Das bei Aceton erhaltene Resultat spricht im Sinne einer Valenzwinkelung an der >CO-Gruppe. Der Valenzwinkel am Sauerstoff folgt aus den Messungen an Methylalkohol, dessen K_2-Wert im Falle geradliniger Anordnung der drei Atome C, O und H bei 99° C

[1]) Die Rechnung geschah mit Hilfe der Gleichungen (28) und (29). Da hier nicht, wie bei den dipollosen Molekülen $(b_1 - b_2)^2$, sondern $(b_1 - b_2)$ bestimmt wird, ist das Resultat eindeutig.

[2]) W. Heisenberg. ZS. f. Phys. **26**, 196, 1924.

Tabelle 10.

Substanz	Formel	$\mu \cdot 10^{18}$	$100\,\Delta$	$K \cdot 10^{15}$	T^0 C	$K_1 \cdot 10^{15}$	$K_2 \cdot 10^{15}$	$\alpha \cdot 10^{25}$	b_1	b_2	b_3	μ	$100\,\Delta$ aus K_2		
Chlorwasserstoff .	HCl	1,03	0,7	5,71	18	0,19*	5,52	26,5	31,6	23,9	23,9	$\mu = \mu_1$	1,13	—	r
Kohlenoxyd . . .	CO	0,10	1,7	—	18	0,127	0,048	19,7	24,4	17,3	17,3	$\mu = \mu_1$	—	—	r
			3,4	—		0,260	0,069		26,4	16,3	16,3				
Blausäure	HCN	2,65	(7,0)	92,8	18	1,1*	91,7	25,8	38,7	19,4	19,4	$\mu = \mu_1$	7,0	—	r
Schwefelwasserstoff	H_2S	0,93	1,0	1,63	18	0,28	1,35	37,8	39,3	31,2	43,0	$\mu = \mu_1$	—	—	—
Ammoniak . . .	NH_3	1,44	1,3	3,48	18	0,02*	3,46	22,6	24,2	21,8	21,8	$\mu = \mu_1$	0,16	—	r
Schwefeldioxyd . .	SO_2	1,61	4,5	- 9,70	18	1,74	- 11,7	39,6	35,1	28,0	55,6	$\mu = \mu_1$	—	—	—
Phosgen	$COCl_2$	—	—	8,73	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chloroform . . .	CCl_3H	1,05	1,8	—	18	3,0	- 23,6	85,7	64,5	96,3	96,3	$\mu = u_1$	—	—	r
Methylchlorid . .	CH_3Cl	1,86	1,5	35,6	18	0,6*	35,0	50,3	60,0	45,4	45,4	$\mu = \mu_1$	1,1	Z	r
Methylbromid . .	CH_3Br	1,80	(1,6)	44,5	18	1,2*	43,7	55,4	68,4	49,0	49,0	$\mu = \mu_1$	1,5	Z	r
Äthylchlorid . . .	C_2H_5Cl	2,03	1,6	53,3	18	1,6	51,7	69,2	—	—	—	$\mu\,\measuredangle$	—	Z	—
Acetaldehyd . . .	$H_3C . CHO$	2,6	—	58,7	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Aceton	$H_3C . CO . CH_3$	2,72	1,7	31,2	83,1	1,0	30,2	61,8	69,1	46,9	69,5	$\mu = \mu_1$	—	—	—
Äthylenoxyd . . .	$H_2C—CH_2$	1,88	(2)	- 10,2	19,5	0,8 -	- 11,0	42,3	39,8	33,8	52,9	$\mu = \mu_1$	—	Z	—
Dimethyläther . .	$H_3C . O . CH_3$	1,30	(2)	- 4,9	18	1,1	- 6,0	51,5	48,4	41,4	64,4	$\mu = \mu_1$	—	Z	—
Diäthyläther . . .	$H_5C_2 . O . C_2H_5$	1,14	2,6	- 3,8	62,7	3,75	- 7,55	87,3	78,7	70,7	112,6	$\mu = \mu_1$	—	Z	—
Methylalkohol . .	CH_3OH	1,68	$1,6_5$	$< \pm 0,4$	98,8	0,3	+ 0,1 bis - 0,7	36,7	45,4	32,3	32,3	$(\mu_1 b_1) \sim 60^0$	—	—	r
Äthylalkohol . . .	$C_2H_5 . OH$	1,69	0,9	$< \pm 0,4$	102,0	0,3	+ 0,2 bis - 0,8	—	—	—	—	$\mu\,\measuredangle$	—	—	—
Äthylnitrit. . . .	$C_2H_5NO_2$	—	—	94,6	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Erläuterungen zu Tabelle 10

3. Spalte: Gemessene Dipolmomente. Beobachter: Bei HCl, CO, H_2S, NH_3 und SO_2 C. T. Zahn[1]), bei HCN O. Werner[2]), bei CCl_3H R. Sänger[3]), bei CH_3Cl R. Sänger[3]) und O. Fuchs[4]), bei C_2H_5Cl Mittelwerte aus den Messungen von R. Sänger[3]) und O. Fuchs[4]), bei CH_3OCH_3, $H_2C\overset{O}{—}CH_2$ und $H_5C_2OC_2H_5$ H. A. Stuart[5]), bei H_3CCOCH_3 K. L. Wolf[6]) und Williams[7]), bei CH_3OH J. B. Miles[8]), bei C_2H_5OH J. B. Miles[8]). Bei H_3CCHO wurde der Wert geschätzt aus den Werten für iso-Butylaldehyd von Hassel und Naeshagen[9]) und für Propionaldehyd[10]).

4. Spalte: Die angegebenen Δ sind die von Cabannes (l. c) als sicherste bezeichneten Mittelwerte. Bei CO, wo die beiden vorliegenden Beobachtungen sehr stark voneinander abweichen, ist für beide Werte die Rechnung durchgeführt. Die Messung am Aceton stammt von Ramakrishna Rao[11]). Die Werte in ( ) sind geschätzt.

5. Spalte: Die Beobachter der K-Werte sind aus Tabelle 15 zu entnehmen. Die mit Z (Spalte 15) bezeichneten Werte sind nicht mit der idealen Gasgleichung wie die übrigen, sondern mit der Zustandsgleichung auf Normaldruck reduziert. Über die Größe dieser Korrektion siehe Tabelle 15. Die Werte beziehen sich auf eine Wellenlänge von 589 $\mu\mu$. Siehe hierzu Tabelle 15.

6. Spalte: Bezeichnet die Temperatur, auf die sich die in Spalte 5 angegebenen Kerrkonstanten beziehen. Für eben diese Temperaturen sind die Rechnungen durchgeführt. Über die Reduktion der Beobachtungen auf 18^0 siehe Tabelle 15.

7. Spalte: Die K_1-Werte sind aus den beobachteten Δ berechnet. Die mit * bezeichneten Werte sind so berechnet, daß zuerst mit Hilfe der in 4 angegebenen Δ-Werte die K_1 berechnet, dann aus $(K - K_1)$ die Werte von K_2 bestimmt und außerdem nach Formel (III und II) Δ genauer (siehe Spalte 14) und hieraus nach (27) K_1 endgültig berechnet worden ist.

8. Spalte: K_2 gewonnen aus $K_{\text{beob.}} - K_{1\text{ber.}}$

9. Spalte: α berechnet aus der Molrefraktion.

10. bis 12. Spalte: Berechnet aus Δ bzw. K_1, K_2 und α nach den Gleichungen I bis III bzw. I' bis III'.

13. Spalte: $\mu = \mu_1$ besagt: Das Dipolmoment μ liegt in Richtung der Achse mit der Polarisierbarkeit b_1. Der Vermerk $\mu \measuredangle$ meint, daß das Dipolmoment in keine der Richtungen der drei Hauptachsen des Deformationsellipsoids fällt.

14. Spalte: Die hier angegebenen Δ-Werte sind aus K_2 nach Gleichung (23) und (26) berechnet; sie dürften genauer sein als die in Spalte 4 angegebenen Werte.

15. Spalte: r heißt, es wurde Rotationssymmetrie vorausgesetzt. $(b_2 = b_3)$. Dagegen wird keine Annahme gemacht darüber, in welche der drei Hauptachsen die Richtung von μ fällt. Wo r nicht bemerkt ist, ist aus einer Gleichheit von b_2 und b_3 zu folgern, daß die Δ- und K-Messungen zeigen, daß Rotationssymmetrie besteht [Aceton[12])], während dort, wo $b_1 \neq b_2 \neq b_3$ gefunden wurde, die vorliegenden Angaben als selbständiger Beweis dafür anzusehen sind, daß keine Rotationssymmetrie im Molekül besteht. Diese wurde nur dort vorausgesetzt, wo ihre Existenz ohne weiteres angenommen werden kann. Die Annahme der Rotationssymmetrie war in vielen Fällen nicht erforderlich, da sie aus den Rechnungen folgen mußte. Sie wurde jedoch überall dort, wo sie selbstverständlich war, gemacht, da sich dann eine Möglichkeit gab, die oft nicht sehr sicheren Δ-Werte zu eliminieren (Spalte 14) (HCl, CO, NH_3 und CH_3OH).

---

[1]) C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 455, 1926; **32**, 497, 1928.
[2]) O. Werner, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 371, 1929.
[3]) R. Sänger, Phys. ZS. **27**, 556, 1926; Leipziger Vortr. 1929.
[4]) O. Fuchs, ZS. f. Phys. **63**, 824, 1930.
[5]) H. A. Stuart, ebenda **51**, 490, 1928.
[6]) K. L. Wolf, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 39, 1928.
[7]) J. W. Williams, Phys. ZS. **29**, 174, 1928.
[8]) J. B. Miles, Phys. Rev. **34**, 962, 1929.
[9]) Hassel u. Naeshagen, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 152, 1929.
[10]) Unveröffentlichte Messungen von G. Volkert in Kiel.
[11]) J. R. Rao, Ind. Journ. Phys. **2**, 61, 1927.
[12]) Hier wird annähernde Rotationssymmetrie gefunden (siehe hierzu Abb. 5 f).

$12 \cdot 10^{-15}$ betragen müßte [1]), während die Beobachtung bei der gleichen Temperatur auf einen Wert schließen läßt, der zwischen $+ 0{,}1 \cdot 10^{-15}$ und $- 0{,}7 \cdot 10^{-15}$ liegt.

Beim Äthylchlorid ist ebenso wie beim Äthylalkohol die Rechnung nicht durchgeführt worden, da weder die Voraussetzung für eine Anwendung von I bis III noch von I' bis III' zutreffen dürfte. Das gleiche gilt unseres Erachtens auch für Diäthyläther, da hier bei der Meßtemperatur jede der beiden endständigen CH_3-Gruppen bereits so vollständig frei drehbar sein dürfte, daß die Annahme, daß μ in eine der drei Hauptachsen falle, nicht ohne weiteres gemacht werden kann [2]). Weitere Messungen, vor allem der Temperaturabhängigkeit der Depolarisation und des Kerreffektes, verbunden mit solchen der Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente, können hier erst besseren Aufschluß bringen. Besonders geeignet erscheinen zu Untersuchungen dieser Art optisch aktive Moleküle [3]), da die Temperaturabhängigkeit der Drehung ebenso empfindlich wie diejenige des Kerreffekts gegenüber der freien Drehbarkeit sein dürfte [4]).

Die sich aus den Resultaten obiger Berechnungen ergebende Aussage über Lage des Moments und die Hauptachsen des Polarisationsellipsoids im Molekül sind für einige Moleküle in Abb. 5a bis 5h anschaulich gemacht [5]). Der in die Abbildungen nicht eingezeichnete b-Wert ist dabei jeweils $\perp$ zur Papierebene zu denken. In den Fällen, in denen eine Symmetrieachse besteht, ist nur die Polarisierbarkeit in dieser Richtung angegeben.

[1]) Auf die Möglichkeit der Behandlung von Winkelungsfragen mit Hilfe des Kerreffekts an Alkoholen und Aminen haben Raman und Krishnan (Phil. Mag. **3**, 714, 1927) und K. L. Wolf [ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 128, 1928 und Leipziger Vorträge 1929] zuerst hingewiesen; siehe ferner Wolf, Briegleb und Stuart [ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 163, 1929] und H. A. Stuart (ZS. f. Phys. **63**. 533, 1930). Für CH_3OH ist in Tabelle 10 Rotationssymmetrie bezüglich der Polarisierbarkeit vorausgesetzt. Diese Annahme führt zu einem Winkel von etwa 60^0 zwischen der Verbindungslinie C—O und dem permanenten Moment. Das Moment fiele dann in die Halbierende des Winkels am O. Stuart setzt diesen Winkel dagegen gleich 110^0 und nimmt Fehlen der Rotationssymmetrie an.

[2]) Außerdem ist bei den letztgenannten drei Substanzen zu beachten, daß Δ stark temperaturabhängig sein kann (s. S. 30 u. 31), so daß Rechnungen überhaupt nur durchführbar sind, wenn Δ und K bei der gleichen Temperatur gemessen sind.

[3]) Näheres über den Kerreffekt optisch aktiver Moleküle siehe Abschnitt V.

[4]) Siehe K. L. Wolf, Transactions of the Faraday-Society 1930, S. 315—320 und 351. Ferner die demnächst erscheinende Kieler Dissertation von W. Bodenheimer.

[5]) Atomgrößen und Atomabstände sind in den Abbildungen willkürlich gewählt. Das Wesentliche in den Abbildungen sollen die Angaben der Richtung des Moments und der b_1-Werte im Molekül sein.

c) Flüssigkeiten

Während es bei den Gasen und Dämpfen möglich ist, quantitative Rechnungen durchzuführen, sind solche exakte Schlußfolgerungen auf Grund von Messungen an Flüssigkeiten, wie bereits S. 18 erwähnt, wegen

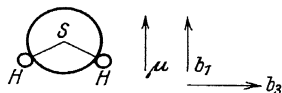



Abb. 5a. Schwefelwasserstoff

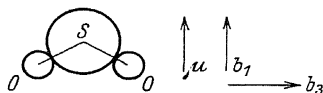



Abb. 5b. Schwefeldioxyd

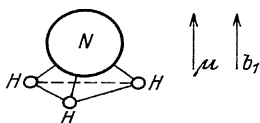



Abb. 5c. Ammoniak

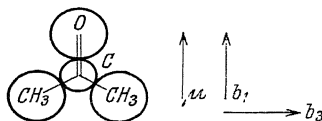



Abb. 5d. Aceton

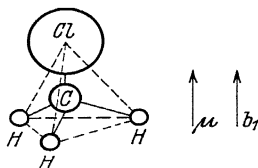



Abb. 5e. Methylchlorid[1]) bzw. Methylbromid

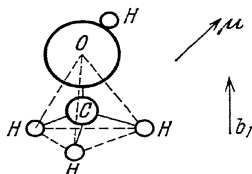



Abb. 5f. Methylalkohol

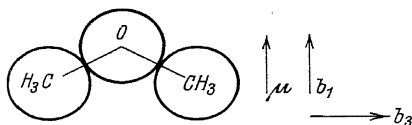



Abb. 5g. Dimethyläther

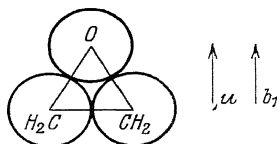



Abb. 5h. Äthylenoxyd

der Unsicherheit des inneren Feldes und der Assoziation nicht möglich. Jedoch lassen sich aus den Flüssigkeitsdaten eine Reihe von qualitativen Schlüssen ziehen, und zwar sollen, da die Unsicherheit des inneren Feldes im allgemeinen nur die Größe, nicht aber das Vorzeichen der

[1]) Bzw., wenn die 3 H durch Cl und das Cl durch H ersetzt ist Chloroform; bei CCl_3H ist aber $b_1 < b_2$, bei CH_3Cl $b_1 > b_2 = b_3$.

Tabelle 11a[1])

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	$n\,K \cdot 10^{12}$	$n\,K \cdot \left(\frac{3}{\varepsilon + 2}\right)^2 \cdot 10^{12}$
Pentan	0	< 0,15	< 0,092
Hexan	0	0,320	0,188
Decan	0	0,41	0,24
Heptan	0	0,319	0,178
Tetrachlorkohlenstoff	0	0,433	0,216
Cyclohexan	0	0,424	0,233
Tetranitromethan	0	0,551	0,292
Octan	0	0,777	0,442
Benzol	0	2—3	0,97—1,46
p-Xylol	0	4,26	2,13
Schwefelkohlenstoff	0	18,4	7,85

Tabelle 11b[1])

Substanz	$\mu \cdot 10^{18}$	$n\,K \cdot 10^{12}$	$n\,K \cdot \left(\frac{3}{\varepsilon + 2}\right)^2 \cdot 10^{12}$
Paraldehyd	1,92	— 132	— 62,3
Octylalkohol	1,65	— 43,6	— 13,44
Benzylalkohol	1,65	— 88,0	— 3,52
Bromoform	1,3	— 15,9	— 3,38
Chloroform	1,05	— 18,6	— 3,29
Cyclohexanol	1,9	— 52,7	— 1,64
Äthyläther	1,14	— 3,78	— 0,86
Anilin	1,51	— 7,23	— 0,75 ($\lambda = 580$)
Äthylalkohol	1,65	$< \pm$ 3,8	$\sim$ 0
Methylalkohol	1,65	5,7	0,047 ($\lambda = 580$)
Essigsäureäthylester	1,84	9,5	1,3
Anisol	1,20	6,58	1,47 ($\lambda = 586$)
Toluol	0,4	4,5	2,1
Äthylbenzol	0,4	4,72	2,36
Chlorbenzol	1,55	70,1	3,79
Methyljodid	1,6	38,6	4,20
Pyridin	2,11	117	4,33
Äthyljodid	1,66	63,3	6,42
Acetophenon	2,97	380	8,50
Benzaldehyd	2,75	459	10,32
Dimethylanilin	—	55,8	10,33
α-Bromnaphthalin	(1,6)	61,2	10,70
Brombenzol	1,55	68,9	11,97
Nitrobenzol	3,89	1888	11,75 ($\lambda = 546$)

[1]) In den Tabellen 11a und b sind nur Messungen der Kerrkonstanten für monochromatisches Licht benutzt, weil nur so eine Umrechnung von B auf $n\,K$ möglich ist. Die verwandten B-Werte sind der zitierten Abhandlung von Leiser und aus Tabelle 16 entnommen. Sie gelten, wenn nichts anderes vermerkt, für $\lambda = 636\,\mu\mu$. Die Umrechnung der auf Schwefelkohlenstoff bezogenen Relativmessungen geschah mit Hilfe der von Lyon für diese Substanz für verschiedene Wellenlängen angegebenen Absolutwerte.

Kerrkonstanten beeinflussen dürfte, vor allem auf Grund des Vorzeichens der Kerrkonstanten Betrachtungen bezüglich der Lage des Moments zu den Achsen der Polarisierbarkeit angestellt werden. Bei ähnlich gebauten Molekülen jedoch (etwa in homologen Reihen), bei denen der Einfluß der Assoziation und des inneren Feldes sich gleichmäßig äußern dürfte, sollen auch die Absolutwerte der Kerrkonstanten mit in die Betrachtung gezogen werden [1].

Zunächst sei darauf hingewiesen, daß sich anhand des in Tabelle 11a zusammengestellten Meßmaterials ergibt, daß entsprechend der Forderung der Theorie auch hier bei dipollosen Molekülen ausschließlich positive Kerrkonstanten beobachtet werden, während bei Dipolmolekülen (siehe Tabelle 11b) positive und negative Kerrkonstanten auftreten. Ferner geht aus der Tabelle der überwiegende Einfluß des Dipolgliedes hervor, wie ein Vergleich der Absolutwerte der Kerrkonstanten in Tabelle 11a und 11b zeigt. Der Vergleich von Benzol und Toluol etwa läßt deutlich erkennen, daß selbst ein so kleines Moment wie das von Toluol ($0{,}4 \cdot 10^{-18}$) schon eine Verdopplung der Kerrkonstanten zur Folge hat, obwohl die Anisotropie, wie aus den Lichtzerstreuungsdaten hervorgeht, bei beiden Molekülen fast dieselbe ist. Besonders klar geht der Parallelismus zwischen Moment und B_r bzw. [2] $B_r \cdot \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2$ aus den in Tabelle 12a zusammengestellten Daten hervor. Dieselbe Parallelität zeigt sich sehr schön an den von Lippmann in Lösungen gemessenen o-, m- und p-Di-

Tabelle 12a. Benzol, Toluol und die Xylole

$\Delta_{Gas} \cdot 10^2$ . . .	4,2	4,6	—	4,6	—
$\mu \cdot 10^{18}$	0	0,4	0,6	0,4	0
B_r	12,1	24,3	41,2	24,4	22,6
$B_r \cdot \left(\frac{3}{\varepsilon + 2}\right)^2$.	5,95	11,34	17,8	11,45	(10,3)

[1]) Ausführlichere Diskussionen siehe bei K. L. Wolf, Leipziger Vorträge 1929 und K. L. Wolf, G. Briegleb und H. A. Stuart, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 163, 1929.

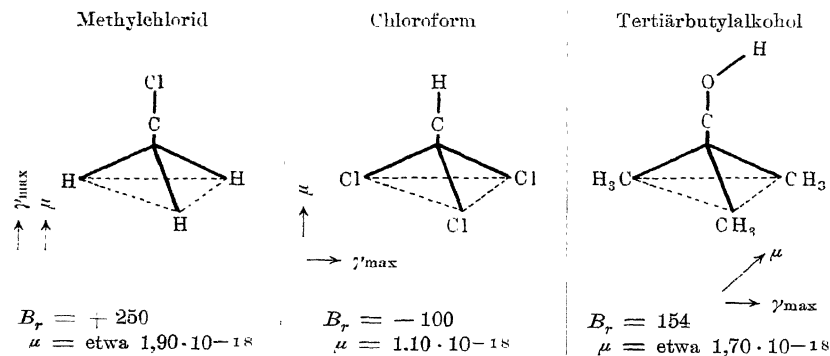
[2]) Gemäß Formel (14) muß $B \cdot \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2$ zum Vergleich benutzt werden, da jetzt $(\varepsilon + 2) \neq 3$ ist. B_r bedeutet relative Kerrkonstante, bezogen auf CS_2, dessen Kerrkonstante gleich 100 gesetzt ist.

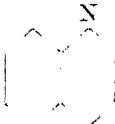
nitrobenzolen und o-, m- und p-Nitrotoluolen (siehe Tabelle 12b). Auch der große Wert der Kerrkonstanten von Nitrobenzol (großes Moment in Richtung größter Polarisierbarkeit) ist hier zu nennen [1]).

Tabelle 12b

	$B_r \cdot \left(\frac{3}{\varepsilon - 2}\right)^2$	$\mu \cdot 10^{18}$
Benzol	5,55	0
p-Dinitrobenzol	5,65	0
m-Dinitrobenzol	8,84	3,8
o-Dinitrobenzol	13,2	6,0
Benzol	5,55	0
o-Nitrotoluol	7,86	3,7
m-Nitrotoluol	9,58	4,2
p-Nitrotoluol	10,81	4,5

Aus diesen Beispielen erhellt der im allgemeinen überwiegende Einfluß des Dipolgliedes auf die Größe der Kerrkonstanten. Es ist daher möglich, bei einer Diskussion über die Lage des Moments zu den Achsen der Polarisierbarkeit von einer Zerlegung der Kerrkonstanten in K_1 und K_2 in denjenigen Fällen abzusehen, in denen kein zu kleines Moment vorliegt und sich ferner übersehen läßt, daß das Moment mit den Achsen größter Polarisierbarkeit einen von 0 und 90° nicht sehr verschiedenen Winkel einschließt. In diesen Fällen ist K_2 ausschlaggebend für das Vorzeichen von K, so daß aus den Vorzeichen der Kerrkonstanten selbst bereits Aussagen über die Lage des Moments gemacht werden können.

Abb. 6

[1]) Die in Tabelle 12b angegebenen Werte beziehen sich auf eine 0,016 molare Lösung.

Betrachtet man auf dieser Basis das vorliegende Beobachtungsmaterial, so sieht man, daß die Existenz einer negativen Kerrkonstanten bei CCl_3H und einer positiven bei CH_3Cl in bester Übereinstimmung mit den Vorstellungen der klassischen Stereochemie ist. Daß der Tertiärbutylalkohol eine positive Kerrkonstante hat, spricht für die Valenzwinkelung am Sauerstoff[1]). Weitere Aussagen über Valenzwinkelung erhält man bei der Betrachtung des Vorzeichens der Kerrkonstanten der Benzolderivate. Bei den monosubstituierten Benzolderivaten zeigt sich nämlich, daß negative oder kleine Kerrkonstanten bei Molekülen mit einigermaßen großem Moment nur dort auftreten, wo nach den Vorstellungen der Stereochemie oder auf Grund der bei der Vektoraddition der Momente bei disubstituierten Benzolderivaten gemachten Erfahrungen eine Winkelung an den substituierten Gruppen anzunehmen ist, so daß Momentrichtung und Richtung größter Polarisierbarkeit (Ebene des Benzolkerns) nicht mehr zusammenfallen [NH_2, OH, OCH_3, usw.][1]). Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Vorhandensein einer Neigung des Moments zur Richtung größter Polarisierbarkeit wohl die Voraussetzung ist für das Auftreten negativer Kerrkonstanten, daß aber nicht immer, wenn eine der obengenannten Gruppen substituiert wird, negative Kerrkonstanten aufzutreten brauchen. So treten z. B. bei disubstituierten Benzolderivaten, bei denen der eine der Substituenten ein sehr großes Moment hat, das in der Benzolebene liegt, während das andere (kleinere) Teilmoment dazu geneigt ist, das resultierende Moment also ebenfalls nahezu in der Benzolebene liegt, positive Kerrkonstanten auf. Außerdem kann bei mehrfach substituierten Benzolderivaten, besonders orthodisubstituierten, der Einfluß einer teilweisen oder vollständigen Aufhebung der freien Drehbarkeit eine Rolle spielen.

Aus den Messungen von Lippmann an Lösungen kann man schließlich neben den gerade genannten noch weitere qualitative Aufschlüsse hinsichtlich der Molekülstruktur gewinnen[2]). Wir wollen uns hier mit der Aufzählung einiger isomerer Moleküle begnügen, indem wir die Kerrkonstanten ihrer 1%igen Benzollösungen miteinander vergleichen: Während man aus Lippmanns Messungen $B_r \cdot \left(\frac{3}{\varepsilon + 2}\right)^2$ für Benzol

[1]) Siehe K. L. Wolf, Leipziger Vorträge 1929.

[2]) Durch Messung an Lösungen wäre es, da diese die Unsicherheit hinsichtlich der Assoziation ganz vermeiden, eventuell möglich, Messungen im Dampfzustand zu umgehen, was von besonderer Bedeutung ist, da, abgesehen von der experimentellen Schwierigkeit der Messungen bei hohen Temperaturen, noch die Unsicherheit einer eventuellen Temperaturabhängigkeit der Anisotropie und des Moments besteht. Solche Messungen sind in Angriff genommen.

selbst zu 5,55 berechnet, findet man aus seinen Daten für 1%ige Lösungen von

Chinolin,	N	die Werte $B_r \cdot \left(\frac{3}{\varepsilon + 2}\right)^2 = 6{,}4$,
Isochinolin,	N	10,8,
Anthracen,		7,1,
Phenanthren,		6,4.

Anthracen ist also, wie zu erwarten war, offensichtlich anisotroper als das Phenanthren, während der Unterschied bei den beiden Chinolinen darauf zurückgeführt werden kann, daß bei Isochinolin das Moment ausgesprochener mit der Achse größter Polarisierbarkeit (Richtung größter Molekülausdehnung) zusammenfällt als beim Chinolin.

V. Der Kerreffekt optisch aktiver Moleküle

Allgemein sind die optisch aktiven Moleküle dadurch charakterisiert, daß sie kein Symmetriezentrum, keine Symmetrieebene und keine Drehspiegelebene haben. Da aber die vorhergehenden Betrachtungen sich auf Moleküle mit mindestens rhombischer Symmetrie bezogen, muß bei der Behandlung des Kerreffekts optisch aktiver Moleküle dazu übergegangen werden die der Langevin-Born-Gansschen Orientierungstheorie zugrunde liegenden Gedankengänge auf Moleküle anzuwenden, denen trikline Symmetrie zukommt [1]). Den theoretischen Betrachtungen sei zunächst einiges über die Grundlagen und Ergebnisse der Messungen

[1]) R. de Malleman, Ann. de phys. (10) 2, 21, 1924.

des elektrooptischen Kerreffekts an optisch aktiven Molekülen vorausgeschickt [1]).

Sendet man durch ein optisch aktives, der Einwirkung äußerer elektrischer Felder nicht ausgesetztes Medium linear polarisiertes Licht, so wird dieses in zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte Strahlen mit verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit zerlegt, die sich beim Austritt aus dem Medium zu einem linear polarisierten Strahl superponieren, dessen Schwingungsebene gegen die des einfallenden Strahls gedreht erscheint. Bei einer im elektrischen Feld doppelbrechenden optisch inaktiven Substanz andererseits tritt eine Zerlegung des einfallenden, linear polarisierten Lichts in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen ein (siehe früher), die beim Austritt aus dem doppelbrechenden Medium zu einer elliptisch polarisierten Welle zusammentreten. Im allgemeinsten Fall schließlich, daß nämlich eine optisch aktive isotrope Substanz im elektrischen Feld doppelbrechend wird, tritt eine Zerlegung in zwei senkrecht zueinander elliptisch polarisierte Strahlen verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit ein, die nach dem Austritt sich zu einer elliptisch polarisierten Schwingung zusammensetzen, deren Azimut β (Winkel zwischen großer Ellipsenachse und Richtung des äußeren Feldes) und Elliptizität ψ ($\operatorname{tg} \psi = b/a$, wenn b die kleine und a die große Achse der Ellipse bedeuten) mittels eines Kompensators bestimmt werden können. Aus Azimut und Elliptizität ergibt sich weiter die Gangdifferenz der beiden das doppelbrechende optisch aktive Medium durchsetzenden Schwingungen.

Die Frage, wie diese Gangdifferenz sich aus der durch zirkulare und lineare Doppelbrechung verursachten Phasenverschiebung zusammensetzt, kann zunächst auf Grund einer von Gouy [2]) (ursprünglich an optisch aktiven Kristallen) aufgestellten Beziehung beantwortet werden, der zufolge die durch die lineare Doppelbrechung allein und die durch die zirkulare Doppelbrechung verursachte Phasenverzögerung sich einfach überlagern. Ist

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(n_e - n_o) \tag{31}$$

die relative Phasendifferenz der linearen Doppelbrechung und

$$w \quad \frac{2\pi}{\lambda}(n_l - n_r) \tag{32}$$

[1]) Dabei sei bemerkt, daß alle vorhandenen Messungen an Flüssigkeiten vorgenommen wurden. Eine Basis für eine genaue Diskussion der Theorie könnten aber, ebenso wie oben, nur Messungen an Gasen oder Dämpfen geben. Eben deshalb ist auch die Diskussion der Temperaturabhängigkeit des Kerreffekts am Weinsäureester in der Anwendung auf Probleme der freien Drehbarkeit (Transactions of the Faraday-Soc. 1930) nicht stichhaltig. Gerade Fragen des Temperatureinflusses sind bei Flüssigkeiten noch recht unübersichtlich.

[2]) L. G. Gouy, Journ. de phys. (2) 4, 149, 1885.

die der zirkularen Doppelbrechung, so ist nach Gouy die resultierende Gangdifferenz:

$$\delta = \sqrt{\varphi^2 + 4w^2}. \tag{33}$$

Darin ist $w = 2\frac{\alpha d}{\pi}$, wenn α das spezifische Drehvermögen und d die Schichtdicke bezeichnen. Ferner ist $n_l = c/v_l$ und $n_r = c/v_r$, wenn v_l und v_r die Geschwindigkeiten des links bzw. rechts zirkular polarisierten Lichts und c die Lichtgeschwindigkeit ist. (Über die Bedeutung von λ, n_e und n_0 siehe oben.)

Die Gouysche Beziehung (33) stellt jedoch einen Grenzfall dar, da sie voraussetzt, daß die zirkulare Doppelbrechung unabhängig sei von der Richtung des elektrischen Lichtvektors relativ zum Molekül. Zur Prüfung dieser Voraussetzung haben Ilberg[1]) und Malleman[2]) an einer Reihe optisch aktiver Substanzen Messungen ausgeführt, und zwar in der im folgenden beschriebenen Weise.

Bei Substanzen, die nur schwache optische Aktivität zeigen und außerdem eine einigermaßen große Verdetsche Konstante besitzen, kann man durch ein Magnetfeld das natürliche Drehvermögen in der Beobachtungsrichtung künstlich aufheben und durch Anlegen eines dem magnetischen überlagerten elektrischen Feldes dann φ bestimmen. Da sich α bei Abwesenheit des magnetischen und elektrischen Feldes direkt bestimmen läßt, kann man auf diese Weise nach Gleichung (33) δ, die gesamte Phasenverzögerung der links und rechts zirkular polarisierten elliptischen Schwingungen gegeneinander, berechnen und mit der mittels eines Kompensators gemessenen vergleichen. Ein anderer Weg ist der, daß man durch Mischen der optischen Antipoden die Substanz inaktiv macht. Ist jedoch nur eine der inaktiven Formen in genügender Menge vorhanden, oder will man in Folge der Schwierigkeit der Trennung der optischen Antipoden von einer Mischung absehen, bzw. liegen stark drehende Substanzen mit kleiner Verdetscher Konstante vor, so kann man schließlich folgendermaßen vorgehen: Man mißt mit einem Kompensator die Elliptizität ψ und das Azimut β der aus dem doppelbrechenden Medium austretenden elliptischen Schwingung und die Phasenverzögerung w der im feldfreien Zustand sich im aktiven Medium fortpflanzenden zirkular polarisierten Lichtwellen. Man kann dann auf Grund der von Malleman unter Zugrundelegung der Gouyschen Beziehung aufgestellten Beziehungen

$$\sin 2\psi = \frac{2w\varphi}{\delta^2}(1 - \cos\delta)\cos 2\alpha_0 + \frac{\varphi}{\delta}\sin\delta \sin 2\alpha_0 \tag{34a}$$

[1]) W. Ilberg, Phys. ZS. **26**, 908, 1925.

[2]) R. de Malleman, C. R. **176**, 38, 1923; Ann. de phys. (10) **2**, 21, 1924 und C. R. **184**, 1483, 1925.

und

$$\operatorname{tg} 2\beta = \frac{\sqrt{1-\frac{\varphi^2}{\delta^2}\left(1+\frac{4w^2}{\varphi^2}\cos^2\delta\right)\cos^2 2\alpha_0 - \sin^2\delta \sin^2 2\alpha_0 + \frac{2w}{\delta}\sin^4\delta\cos\delta\sin^4\alpha_0}}{\frac{\varphi^4}{\delta^4}\left(1+\frac{4w^2}{\varphi^2}\cos\delta\right)^2\cos^2 2\alpha_0 + \frac{4w^2}{\delta^2}\sin^2\delta\sin^2 2\alpha_0 - \frac{2w\varphi^2}{\delta^3}\left(1+\frac{4w^2}{\varphi^2}\cos\delta\right)\sin\delta\sin 4\alpha_0} \qquad (34\,\mathrm{b})$$

für irgendein[1]) Azimut α_0 der einfallenden linear polarisierten Lichtwelle δ und φ und weiter aus φ die elektrooptische Kerrkonstante berechnen. Setzt man die für $\alpha_{0\,\max}$ gemessenen φ und δ in (34a) ein und berechnet für verschiedene α_0 nach Gleichung (34a) die Elliptizitäten ψ der resultierenden elliptischen Schwingungen außerhalb des optisch aktiven, doppelbrechenden Mediums, so kann man durch Vergleich der so berechneten ψ mit den gemessenen Werten außerdem die Gouysche Formel prüfen.

In Tabelle 13 sind die von Malleman und Ilberg an optisch aktiven Substanzen gemessenen Kerrkonstanten zusammengestellt. Während Malleman die Kerrkonstanten aus dem nach Gleichung (34a) berechneten φ bestimmt, benutzt Ilberg, der nur schwach doppelbrechende, optische aktive Substanzen untersucht, die Methode der künstlichen Racemisierung im Magnetfeld. Was die Prüfung der Gouyschen Formel anbetrifft,

Tabelle 13

Substanz	λ in $\mu\mu$	Temperatur °C	$B \cdot 10^7$
Carvon	546	20,5	26
Äthyltartrat	546	21	− 3,8
Pinen	546	17	0,18
Campher	546	17	5,8
Amylbromid	537	17	6,23
Limonen	546	20	0,65

so ergibt sich, wie die in Tabelle 14 zusammengestellten gemessenen und nach Gleichung (34a) berechneten ψ zeigen, für Substanzen mit kleiner Kerrkonstante (Tartrat, Pinen und Campher) eine gute Übereinstimmung, dagegen für Stoffe mit großer Kerrkonstante (Carvon) eine auffallende Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment, d. h. also, daß bei optisch aktiven Stoffen mit großer Kerrkonstante das elektrische Feld eine Anisotropie der zirkularen Doppelbrechung verursacht, so daß bei solchen Substanzen die außerhalb eines Feldes

[1]) Meist wählt man den Winkel α_0, für den ψ gemäß (34a) ein Maximum ist, weil für $\alpha_{0\,\max}$ die Meßfehler in α_0 am wenigsten ins Gewicht fallen.

gemessene Drehung α von der im Felde gemessenen verschieden und abhängig von der Normalenrichtung des eingestrahlten Lichtes ist.

α_0	Weinsaureathylester		α_0	Carvon	
	ψ			ψ	
	beob.	ber.		beob.	ber.
— 22° 30′	+ 5° 21′	+ 5° 23′	— 18° 30′	8° 45′	8° 33′
— 11	0 ?	+ 0 31	— 7 15	13 20	13 23
0	— 4 10	— 4 10	+ 4	16 30	16 20
+ 11	— 8 18	— 8 23	+ 15 15	16 35	16 27
+ 22 30	— 11 18	— 11 23	+ 26 30	13 55	14 03
+ 36	— 12 53	— 12 45	+ 37 45	8 50	9 25
+ 45	— 12 10	— 12 06	+ 49	2 25	3 36
+ 60	— 7 55	— 8 13	+ 60 15	— 3 40	— 2 38

Eine ausführliche physikalische Deutung der beobachteten Anisotropie der zirkularen Doppelbrechung und deren Zusammenhang mit der elektrooptischen Kerrkonstante ist auf Grund der Vorstellungen der Orientierungstheorie von Malleman gegeben worden [1]). Er geht dabei aus allein von der Tatsache, daß den optisch aktiven Molekülen weder Symmetriezentrum noch Symmetrieebene oder Drehspiegelebene zukommt. Es kann dann der die optische Polarisierbarkeit charakterisierenden Tensorfläche nicht mehr die Symmetrie eines dreiachsigen Ellipsoids zugeschrieben werden, so daß die den Ausführungen auf S. 13 ff. zugrunde gelegten Voraussetzungen über die Lage des molekülfesten Achsenkreuzes zu den Hauptachsen des Deformationsellipsoids gegenstandslos werden. Das hat zur Folge, daß die Gleichungen von S. 15 in der allgemeineren Fassung

$$u' = b_{11}\mathfrak{E}_{x'} + b_{12}\mathfrak{E}_{y'} + b_{13}\mathfrak{E}_{z'},$$
$$v' = b_{21}\mathfrak{E}_{x'} + b_{22}\mathfrak{E}_{y'} + b_{23}\mathfrak{E}_{z'},$$
$$w' = b_{31}\mathfrak{E}_{x'} + b_{32}\mathfrak{E}_{y'} + b_{33}\mathfrak{E}_{z'}$$

geschrieben werden müssen. Das durch den elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes induzierte Moment ist also im Fall optisch aktiver Moleküle keine symmetrische, sondern eine unsymmetrische lineare Vektorfunktion der Feldstärke. Die b_{ik} sind die für die u', v', w' maßgebenden neun Koeffizienten [2]). Auf ähnliche Weise sind auch die anderen der Langevin-Born-Gansschen Ableitung zugrunde gelegten Gleichungen abzuändern.

[1]) Malleman, l. c.

[2]) Im Gegensatz dazu war die symmetrische Vektorfunktion optisch inaktiver Moleküle durch sechs unabhängige Komponenten bestimmt.

Auf dieser Basis ist von Malleman die Theorie über das Verhalten optisch aktiver Moleküle im elektrischen Felde gegeben worden. Er kommt zu der Gleichung:

$$\delta = \sqrt{\varphi^2 + \left(\frac{4\pi w^2}{\lambda^2}\sqrt{\Omega_1 \Omega_2}\right)^2}, \tag{35}$$

die an Stelle der Gouyschen Beziehung (33) zu treten hat. Ω_1 und Ω_2 sind dabei die für die optische Anisotropie der zirkularen Doppelbrechung ausschlaggebenden Größen [1]). Für den Fall schwacher Doppelbrechung folgt aus der Mallemanschen Ableitung:

$$\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega = \frac{\lambda^2}{8\pi^3}\alpha$$

(α spezifisches Drehvermögen ohne elektrisches Feld), so daß Gleichung (35) in die Gouysche Beziehung übergeht, was den experimentellen Befunden (siehe Tabelle 13) in der Tat entspricht. Dagegen sind die bisherigen Bemühungen Mallemans, die für Substanzen mit großer Kerrkonstanten gültige Gleichung (35) experimentell zu bestätigen, fruchtlos geblieben. Dasselbe gilt für eine weitere von Malleman aufgestellte Gleichung, die die Elliptizitäten ψ_1, ψ_2 der beiden in einem optisch aktiven, doppelbrechenden Medium fortschreitenden Wellen in Beziehung setzt zu Ω_1 und Ω_2 und zu zwei die lineare Doppelbrechung im elektrischen Feld charakterisierenden Konstanten Δ_1 und Δ_2:

$$\psi_1 \cdot \psi_2 = - \tag{36}$$

Für den Fall kleiner Doppelbrechung, d. h. für den Fall $\Delta_1 \simeq \Delta_2$ bzw. $\Omega_1 \simeq \Omega_2$ (vgl. oben), ist $\psi_1 \psi_2 = 1$. Der einfallende linear polarisierte Lichtstrahl wird dann also in zwei nahezu senkrecht aufeinander elliptisch polarisierte Strahlen zerlegt, derart, daß die großen Achsen der Schwingungsellipsen nahezu in die Schwingungsrichtung der beiden senkrecht linear polarisierten Lichtstrahlen fallen, in die der einfallende Strahl zerlegt würde, falls der Körper nicht aktiv wäre. Die im Felde doppelbrechende optisch aktive Substanz verhält sich also wie ein optisch einachsiger aktiver Kristall mit der Achse in Richtung des Feldes, was, wie bereits erwähnt, den experimentellen Befunden an Substanzen mit kleiner Kerrkonstanten (Gültigkeit der Gouyschen Beziehung) entspricht.

Da jedoch die von Malleman aufgestellten Beziehungen (35) und (36) lediglich für den Grenzfall schwacher Doppelbrechung quali-

[1]) In Ω_1 und Ω_2 gehen die Glieder b_{12}, b_{21}, b_{23} usw. ein.

tativ bestätigt werden und weiterhin die Mallemansche Theorie der optischen Aktivität und deren Anisotropie im elektrischen Feld von der sonst üblichen [vgl. Born [1]), Gans [2]) und Kuhn [3]) u. a.] Betrachtungsweise abweicht [4]), so soll auf die speziellen Ergebnisse der Mallemanschen Ableitungen nicht weiter eingegangen werden.

Stellt man sich nämlich auf den Boden der von Born, Gans und Kuhn gegebenen Theorie der optischen Aktivität, so kommt man ebenfalls leicht mit Hilfe der Orientierungstheorie zu einer zunächst qualitativen Deutung der Anisotropie der optischen Aktivität im elektrischen Feld. Nach der Born-Gansschen Theorie der optischen Aktivität läßt sich die Drehung α von 1 cm darstellen in der Form:

$$\alpha = \frac{4\pi^3}{3\lambda^2} N \left(\frac{n^2+2}{3}\right) \sum_i \frac{L_i C_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \tag{37}$$

Darin bedeuten die $\omega_i = 2\pi\nu_i$ die für die Brechung und Drehung maßgebenden Eigenfrequenzen des optisch aktiven Moleküls; $\omega = 2\pi\nu$ ist die Frequenz des einfallenden Lichts. Über die Bedeutung der C_i vgl. S. 3. In den L_i sind u. a. die die Stärke der optischen Aktivität bestimmenden Kopplungsgrade der Resonatoren und deren Abstände enthalten. Ebenso wie nun die gewöhnliche lineare Doppelbrechung unter der Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf die in verschiedenen Richtungen verschiedene Polarisierbarkeit des einzelnen Moleküls zurückzuführen ist, läßt sich die durch das elektrische Feld verursachte Richtungsabhängigkeit der zirkularen Doppelbrechung von der wellennormalen Richtung des eingestrahlten Lichts auf die Anisotropie der die optische Aktivität bedingenden Kopplungsgrade der Resonatoren und deren Abstände (enthalten in den L_i) und deren Eigenfrequenzen ν_i zurückführen. Beim Fehlen eines äußeren elektrischen Feldes stehen die für die Rotation maßgebenden, für drei aufeinander senkrechte Raumrichtungen verschiedenen Konstanten L_i in einem bestimmten Verhältnis, das entsprechend der statistischen Gleichwertigkeit der Polarisationsachsen der Moleküle in allen Raumrichtungen das gleiche ist. Im elektrischen Feld dagegen tritt infolge der teilweisen Ordnung der Moleküle eine Änderung des Verhältnisses der Konstanten in verschiedenen Raumrichtungen ein, so daß die beobachtete Richtungsabhängig-

[1]) M. Born, Ann. d. Phys. (4) **55**, 177, 1918.

[2]) R. Gans, ZS. f. Phys. **27**, 164, 1924; Ann. d. Phys. (4) **79**, 547, 1926.

[3]) W. Kuhn, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 14, 1929 und Transact. of the Faraday Soc. 1930.

[4]) Malleman behandelt nicht den Einfluß der Kopplung der Resonatoren und deren gegenseitigen Abstand.

keit der Rotationspolarisation von der wellennormalen Richtung des eingestrahlten Lichts durchaus verständlich erscheint.

Zur näheren quantitativen Behandlung des bei der Orientierung optisch aktiver Moleküle im elektrischen Felde auftretenden Anisotropieeffekts der zirkularen Doppelbrechung ist es nötig, im Sinne der Kuhnschen Ableitungen[1]) von ganz bestimmten Modellvorstellungen auszugehen und darauf die Orientierungstheorie anzuwenden. Resultate stehen noch aus.

VI. Zusammenstellung der bekannten Kerrkonstanten von Gasen und Flüssigkeiten

Zum Schluß seien noch die bisher gemessenen Kerrkonstanten zusammengestellt, und zwar in zwei Tabellen, deren eine die Daten für Gase (Tabelle 15), deren andere diejenigen für Flüssigkeiten (Tabelle 16) enthält. Die beiden Tabellen geben sämtliche[2]) uns bekannten Messungen mit Ausnahme der Messungen von Leiser, die nur dort mit aufgenommen sind, wo auch noch andere Werte vorliegen. Wegen der Leiserschen Messungen sei im übrigen auf die Zusammenstellung verwiesen, die Leiser am Schluß seiner zitierten Abhandlung selbst gegeben hat.

Im einzelnen ist zu den beiden Tabellen noch folgendes zu bemerken:

Der Faktor B_S in der Rubrik B besagt, daß der Wert der Kerrkonstanten nicht absolut gemessen ist, sondern auf die Kerrkonstante von Schwefelkohlenstoff für Licht gleicher Wellenlänge bezogen ist.

K_{18} in Tabelle 15 besagt, daß die für die Meßtemperatur angegebenen B-Werte auf 18^0 C umgerechnet sind. Die Umrechnung geschah bei dipollosen Substanzen nach einer quadratischen Abhängigkeit von T, bei Dipolsubstanzen wurde mit T^3 umgerechnet. Bei Diäthyläther wurde die Umrechnung nicht vorgenommen, da bei dieser Substanz das Anisotropieglied neben dem Dipolglied nicht vernachlässigt werden kann, so

[1]) W. Kuhn, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 14, 1929.

[2]) Wo Messungen für eine größere Anzahl von Wellenlängen vorliegen, wurden nur einzelne Werte aufgenommen. Arbeiten, die sich mit der Temperaturabhängigkeit der Kerrschen Konstanten von Flüssigkeiten befassen, wurden nicht besonders berücksichtigt. Bezüglich dieser Arbeit sei auf den Artikel von Scivessy im „Handbuch der Physik" Bd. XXI, Berlin 1929, verwiesen. Über Messungen an optisch aktiven Substanzen siehe Abschnitt V, über Messungen an Lösungen und Mischungen wird vor allem verwiesen auf C. Bergholm, Ann. d. Phys. (4) **53**, 169, 1927.

daß eine Temperaturabhängigkeit mit der dritten Potenz von T nicht vorausgesetzt werden kann. Wegen der Berücksichtigung der Abweichungen von den idealen Gasgesetzen bei der Reduktion auf einen Druck von 760 mm Hg [Spalte $K_{18} . 10^{15}$ (Zustandsgleichung)] sei auf die zitierte Arbeit von Stuart verwiesen.

Tabelle 15.

Substanz	λ in μμ [1]	°C (Meßtemp.)	B (umgerechnet auf 760 mm mit idealer Gasgleichung)	$K_{18} . 10^{15}$ (ideale Gasgleichung)	$K_{18} . 10^{15}$ (Zustandsgleichung)	Beobachter [2]
Acetaldehyd . . .	w	21	$0{,}003\,09\ B_S$	60,5	—	H.
Aceton	589	83,1	$5{,}38 . 10^{-10}$	58,7	56,9	St.
Acetylen	w	25	$0{,}000\,09\ B_S$	1,8	—	H.
Äthylalkohol . . .	589	102	$< \pm 0{,}08 . 10^{-10}$	∼ 0	∼ 0	St.
Äthyläther	589	62.7	$-0.66 . 10^{-10}$	—	—	St.
Äthylchlorid . .	w	21,0	$0{,}002\,70\ B_S$	53,3	—	H.
	589	18	$0{,}16 . 10^{-10}$	54,0	53,7	St.
Äthylenoxyd . . .	589	19.5	$-1{,}73 . 10^{-10}$	− 10,3	− 10,3	St.
Äthylnitrat	w	25	$0{,}004\,65\ B_S$	94,6	—	H.
Ammoniak . . .	w	21.5	$0{,}000\,17\ B_S$	3,35	—	H.
	589	18	$0{,}59 . 10^{-10}$	3,48	—	Sz.
Chlor	w	24	$0{,}000\,11\ B_S$	2,18	—	H.
Chlorwasserstoff . .	w	25	$0{,}000\,28\ B_S$	5,71	—	H.
Cyan	w	25	$0{,}000\,21\ B_S$	4,18	—	H.
Cyanwasserstoff . .	w	25	$0{,}004\,56\ B_S$	92,8	—	H.
Kohlendioxyd . .	w	23	$0{,}000\,07\ B_S$	1,4	—	H.
	589	17,5	$0{,}24 . 10^{-10}$	1,42	—	Sz.
Methyläther . . .	589	18	$-0{,}89 . 10^{-10}$	5,25	− 4,19	St.
Methylalkohol . .	589	98,8	$< \pm 0{,}07 . 10^{-10}$	∼ 0	∼ 0	St.
Methylchlorid . .	w	20	$0{,}001\,69\ B_S$	32,9	—	H.
	589	18	$6{,}28 . 10^{-10}$	37,0	35,6	St.
Methylbromid .	w	20,5	$0{,}002\,54\ B_S$	49,4	—	H.
	589	18	$7{,}64 . 10^{-10}$	45,0	44,5	St.
Phosgen	w	24,5	$0{,}000\,43\ B_S$	8,73	—	H.
Schwefeldioxyd .	w	25,5	$-0{,}000\,475\ B_S$	− 9,73	—	H.
	589	17,3	$-1{,}67 . 10^{-10}$	− 9,76	—	Sz.
	589	18	$-1{,}64 . 10^{-10}$	− 9,65	—	St.
Schwefelwasserstoff	w	25	$0{,}000\,08\ B_S$	1,63	—	H.
Schwefelkohlenstoff	589	56,7	$3{,}59 . 10^{-10}$	27,1	27,0	St.
Stickoxydul. . . .	w	26	$0{,}000\,15\ B_S$	3,01	—	H.
Tetrachlorkohlenstoff . . .	589	99	$< \pm 0{,}035 . 10^{-10}$	<±0,2	<±0,2	St.

[1]) w = weißes Licht.

[2]) H. = Hansen, Karlsruher Dissertation 1912; Sz. = Szivessy, ZS. f. Phys. **26**, 323, 1924; St. = H. A. Stuart, ebenda **63**, 533, 1930.

Tabelle 16

Substanz	Beobachter [1]	Temp. °C	λ in μμ	B	n . K . 10¹²
Acetal [2]	Leiser	18	636	$0,558 \cdot 10^{-7}$	— 3,55
	Becker	20	586	$0,545 \cdot 10^{-7}$	3,19
Acetylentetrabromid	Lippmann	—	—	$-1,03 \cdot B_S$	—
Acetylentetrachlorid	Leiser	21	636	$-2,57 \cdot 10^{-7}$	20,4
	Lippmann	—	—	$-0,95 \cdot B_S$	—
Äthylalkohol	Schmidt	—	580	$\pm 0,656 \cdot 10^{-7}$	3,80
Äthyläther [2]	Leiser	17	636	$-0,594 \cdot 10^{-7}$	— 3,78
	Becker	20	586	$-0,618 \cdot 10^{-7}$	— 3,62
	Schmidt	19	580	$-0,658 \cdot 10^{-7}$	— 4,18
	Lyon	20	586	$-0,606 \cdot 10^{-7}$	— 3,55
Äthylbenzol [2]	Leiser	21	636	$0,742 \cdot 10^{-7}$	4,72
	Becker	20	586	$0,754 \cdot 10^{-7}$	4,42
Äthylenbromid	Leiser	18	636	$2,60 \cdot 10^{-7}$	16,6
	Lippmann	—	—	$0,886 \cdot B_S$	—
Äthylenchlorid [2]	Leiser	16	636	$5,25 \cdot 10^{-7}$	33,4
	Lippmann	—	—	$1,81 \cdot B_S$	—
	E. Mc Comb	18,6	580	$4,78 \cdot 10^{-7}$	27,7
Amylacetat	Schmidt	19	580	$0,113 \cdot 10^{-7}$	0,656
n-Amylalkohol	Leiser	17	636	$-2,85 \cdot 10^{-7}$	— 18,05
	Schmidt	26	580	$-2,92 \cdot 10^{-7}$	— 16,9
Amylalkohol, tertiär	Leiser	17	636	$1,16 \cdot 10^{-7}$	7,34
	Schmidt	24	580	$1,26 \cdot 10^{-7}$	7,31
Amylbromid	Schmidt	15	580	$5,57 \cdot 10^{-7}$	32,3
	Ilberg	17	537	$6,23 \cdot 10^{-7}$	33,5
	Ilberg	23	537	$6,03 \cdot 10^{-7}$	32,4
Amylchlorid [2]	Schmidt	20	580	$3,79 \cdot 10^{-7}$	22,0
	Mc Comb	23	580	$3,27 \cdot 10^{-7}$	18,9
Amylen	Leiser	18	636	$0,230 \cdot 10^{-7}$	1,47
	Schmidt	19	580	$0,233 \cdot 10^{-7}$	1,35
Amylnitrit	Schmidt	—	580	$6,89 \cdot 10^{-7}$	39,93
Anilin	Schmidt	—	580	$-1,256 \cdot 10^{-7}$	— 7,23
	Lippmann	—	—	$-0,507 \cdot B_S$	—
Anisol [2]	Leiser	16	w	$0,355 \cdot B_S$	—
	Becker	20	586	$1,12 \cdot 10^{-7}$	6,58
Benzol [2]	Leiser	19	636	$0,354 \cdot 10^{-7}$	2,25
	Schmidt	22	580	$0,400 \cdot 10^{-7}$	2,32
	Lippmann	—	—	$0,113 \cdot B_S$	—
	Mc Comb	23,7	580	$0,595 \cdot 10^{-7}$	3,45
	Dillon	20	589	$0,371 \cdot 10^{-7}$	2,18
Brombenzol [2]	Leiser	19	636	$10,48 \cdot 10^{-7}$	68,9
	Schmidt	20	580	$10,75 \cdot 10^{-7}$	62,4
	Mc Comb	24,9	600	$8,8 \cdot 10^{-7}$	52,8
α-Bromnaphthalein [2]	Leiser	18	636	$9,63 \cdot 10^{-7}$	61,2
	Mc Comb	21,5	580	$9,00 \cdot 10^{-7}$	52,2
	Lyon	20	586	$10,50 \cdot 10^{-7}$	61,5

[1] und [2] vgl. die Anmerkungen auf S. 58.

Tabelle 16 (Fortsetzung)

Substanz	Beobachter [1]	Temp. °C	λ in μμ	B	n . K . 10¹²
Bromoform	Leiser	18	636	$-2{,}50 \cdot 10^{-7}$	− 15,9
	Schmidt	22	580	$-2{,}89 \cdot 10^{-7}$	− 16,8
	Lippmann	—	—	$-0{,}858 \cdot B_S$	—
Buttersäureäthylester [2]	Leiser	19	636	$0{,}621 \cdot 10^{-7}$	3,95
	Becker	20	586	$0{,}724 \cdot 10^{-7}$	4,24
Caprylalkohol	Schmidt	20	580	$-4{,}70 \cdot 10^{-7}$	− 27,25
Chinolin	Lippmann	—	—	$4{,}66 \cdot B_S$	—
Chlorbenzol [2] . .	Leiser	17	636	$11{,}1 \cdot 10^{-7}$	71,3
	Schmidt	21	580	$11{,}9 \cdot 10^{-7}$	69,7
	Lippmann	—	—	$3{,}73 \cdot B_S$	—
	Mc Comb	24	580	$9{,}8 \cdot 10^{-7}$	56,8
Chloroform [2] . .	Lyon	20	586	$-2{,}95 \cdot 10^{-7}$	− 17,2
	Mc Comb	23	600	$-3{,}21 \cdot 10^{-7}$	− 19,2
o-Chlortoluol . . .	Lippmann	—	—	$2{,}61 \cdot B_S$	—
m-Chlortoluol . .	Lippmann	—	—	$3{,}96 \cdot B_S$	—
	Lippmann	—	—	$3{,}81 \cdot B_S$	—
p-Chlortoluol . .	Lippmann	—	—	$6{,}91 \cdot B_S$	—
	Lippmann	—	—	$6{,}80 \cdot B_S$	—
o-Chlortoluol .	Leiser	19	636	$7{,}83 \cdot 10^{-7}$	49,8
p-Chlortoluol .	Leiser	17	636	$20{,}6 \cdot 10^{-7}$	139,2
Cumol [2] .	Leiser	19	636	$2{,}32 \cdot 10^{-7}$	14,7
	Schmidt	18	580	$1{,}03 \cdot 10^{-7}$	5,99
	Lippmann	—	—	$0{,}97 \cdot B_S$	—
	Lyon	20	586	$2{,}24 \cdot 10^{-7}$	13,1
Cymol . .	Schmidt	24	580	$0{,}515 \cdot 10^{-7}$	2,99
Decan . .	Leiser	17	636	$0{,}0652 \cdot 10^{-7}$	0,415
	Schmidt	—	580	$0{,}059 \cdot 10^{-7}$	0,342
Diäthylanilin [2] .	Mc Comb	25,2	580	$9{,}80 \cdot 10^{-7}$	56,8
o-Dichlorbenzol	Lippmann	—	—	$13{,}3 \cdot B_S$	—
m-Dichlorbenzol	Lippmann	—	—	$2{,}18 \cdot B_S$	—
Dimethylanilin [2]	Mc Comb	25	600	$9{,}3 \cdot 10^{-7}$	55,8
Heptan .	Leiser	20	w	$0{,}003\,26 \cdot B_S$	—
	Schmidt	—	580	$0{,}072 \cdot 10^{-7}$	0,42
Hexan .	Leiser	18	636	$0{,}0502 \cdot 10^{-7}$	0,319
	Schmidt	—	580	$0{,}0459 \cdot 10^{-7}$	0,266
Jodbenzol	Leiser	17	636	$8{,}35 \cdot 10^{-7}$	53,0
	Schmidt	22	580	$8{,}59 \cdot 10^{-7}$	51,9
Mesitylen . . .	Leiser	18	636	$0{,}542 \cdot 10^{-7}$	3,45
	Schmidt	24	580	$0{,}596 \cdot 10^{-7}$	3,46
Methylenchlorid	Lippmann	—	—	$-0{,}36 \cdot B_S$	—
Nitrobenzol . .	Leiser	21	w	$100{,}7 \cdot B_S$	—
	Leiser	22	w	$99{,}5 \cdot B_S$	—
	Leiser	49	w	$65{,}7 \cdot B_S$	—
	Szivessy	24	589	$241{,}0 \cdot 10^{-7}$	1420
	Lippmann	—	—	$114\ B_S$	—

Tabelle 16 (Fortsetzung)

Substanz	Beobachter [1])	Temp. °C	λ in $\mu\mu$	B	$n \cdot K \cdot 10^{12}$
Nitrobenzol [2])	R. Möller	20	546	346,0 . 10^{-7}	1888
	Lyon	20	645	357,0 . 10^{-7}	2300
	Schmidt	—	680	220 . 10^{-7}	1490
	Ilberg	21	639	202 . 10^{-7}	1290
	Ilberg	21	569	230 . 10^{-7}	1319
	Mc Comb	22,5	660	216 . 10^{-7}	1426
o-Nitrotoluol	Leiser	21	w	54.0 . B_S	—
	Leiser	—	—	39,9 . B_S	—
	Lippmann	—	—	52,5 . B_S	—
m-Nitrotoluol	Leiser	22	w	55,2 . B_S	—
	Lippmann	—	—	56,6 . B_S	—
p-Nitrotoluol	Leiser	54	w	63,9 . B_S	—
ω-Nitrotoluol	Mc Comb	24	580	121 . 10^{-7}	702
Pentan	Leiser	19	w	0,0198 . B_S	—
	Schmidt	—	580	$<$ 0,026 . 10^{-7}	$<$ 0,15
iso-Pentan	Leiser	17	w	0,0155 . B_S	—
Phenetol [2])	Leiser	16	w	0,408 . B_S	—
	Becker	16,4	586	1,187 . 10^{-7}	6,96
Propylalkohol	Schmidt	23	580	— 2,132 . 10^{-7}	— 12,37
Pseudocumol	Leiser	17	636	0,860 . 10^{-7}	5,47
	Schmidt	24	580	1,00 . 10^{-7}	5,48
Pyrol	Lippmann	—	—	0,12 . B_S	—
Schwefelkohlenstoff [2])	Lemoine	—	680	3,70 . 10^{-7}	25,2
	Elmeen	20	560	3,94 . 10^{-7}	22,2
	Elmeen	23,5	560	3,88 . 10^{-7}	21,7
	Elmeen	22	560	4,09 . 10^{-7}	22,9
	Hagenow	25	450	4,20 . 10^{-7}	18,9
	Hagenow	25	550	3,12 . 10^{-7}	17,2
	Hagenow	25	600	2,73 . 10^{-7}	16,4
	Hagenow	25	650	2,51 . 10^{-7}	16,3
	Blackwell	—	589	3,57 . 10^{-7}	21,3
	Quincke	—	589	3,28 . 10^{-7}	19,3
	Tauern	20	578	3,29 . 10^{-7}	19,0
	Tauern	20	589	3,20 . 10^{-7}	18,8
	Tauern	20	546	3,68 . 10^{-7}	20,5
	Chaumont	20	590	3,23 . 10^{-7}	19,05
	Lyon	20	527	3,76 . 10^{-7}	19,8
	Lyon	20	560,8	3,44 . 10^{-7}	19,3
	Lyon	20	589	3,21 . 10^{-7}	18,9
	Lyon	20	670,8	2,79 . 10^{-7}	18,7
	Mc Comb	22,5	600	3,00 . 10^{-7}	18,0
Tetrachlorkohlenstoff	Leiser	18	636	0,0602 . 10^{-7}	0,433
	Lippmann	—	—	0,023 . B_S	—
o-Toluidin	Leiser	17	636	— 2,12 . 10^{-7}	— 13,5
	Lippmann	—	—	— 0,73 . B_S	—

Tabelle 16 (Fortsetzung)

Substanz	Beobachter [1])	Temp. °C	λ in $\mu\mu$		$n \cdot K \cdot 10^{12}$
m-Toluidin . .	Leiser	—	636	$-3{,}71 \cdot 10^{-7}$	—23,6
	Lippmann			$-1{,}28 \cdot B_S$	—
Toluol [2])	Leiser	18	636	$0{,}702 \cdot 10^{-7}$	4,46
	Schmidt	16	580	$0{,}794 \cdot 10^{-7}$	4,60
	Becker	20	586	$0{,}753 \cdot 10^{-7}$	4,41
	Becker	20	645	$0{,}688 \cdot 10^{-7}$	4,44
Wasser	Schmidt	21	586	etwa $3{,}28 \cdot 10^{-7}$	192
	Pauthenier	17	gelb	$1{,}23 \cdot 10^{-7}$	—
o-Xylol	Leiser	18	636	$1{,}19 \cdot 10^{-7}$	7,60
	Schmidt	26	580	$1{,}34 \cdot 10^{-7}$	7,80
	Lippmann	—	—	$0{,}41 \cdot B_S$	—
m-Xylol [2])	Leiser	19	636	$0{,}708 \cdot 10^{-7}$	4,50
	Schmidt	26	580	$0{,}780 \cdot 10^{-7}$	4,53
	Lippmann		—	$0{,}238 \cdot B_S$	—
	Becker	20	586	$0{,}858 \cdot 10^{-7}$	5,03
p-Xylol	Leiser	18	636	$0{,}655 \cdot 10^{-7}$	4,17
	Schmidt	26	580	0,751	4,35
	Lippmann	—		$0{,}23 \cdot B_S$	

[1]) K. Leiser, Abhandl. d. D. Bunsenges. Nr. 4, 1910; Lippmann, ZS. f. Elektrochem. **17**, 15, 1911; Lyon, Ann. d. Phys. (4) **46**, 762, 1915; W. Ilberg, Phys. ZS. **29**, 671, 1928; R. Möller, Phys. ZS. **30**, 22, 1929; W. Elmeen, Phys. Rev. **20**, 58, 1905; Ann. d. Phys. (4) **16**, 355, 1905; L. Blackwell, Proc. Amer. Ac. **41**, 647, 1906; D. Tauern, Ann. d. Phys. (4) **32**, 1081, 1910; Pauthenier, C. R. **172**, 383, 1921; Becker, Ann. d. Phys. (4) **76**, 852, 1925; W. Schmidt, Ann. d. Phys. (4) **7**, 142, 1902; E. Mc Comb, Phys. Rev. **29**, 525, 1909; Dillon, ZS. f. Phys. **61**, 386, 1930; J. Lemoine, C. R. **122**, 835, 1896; F. Hagenow, Phys. Rev. **27**, 196, 1908; Quinke, Wied. Ann. **19**, 729, 1883; Z. Chaumont, Ann. d. phys. (9) **5**, 68, 1916; Szivessy, ZS. f. Phys. **2**, 47, 1920.

[2]) Bei diesen Substanzen liegen Messungen für eine größere Anzahl von Wellenlängen vor. Näheres siehe in den zitierten Arbeiten, sowie in dem Artikel von Scivessy in dem von Geiger-Scheel herausgegebenen Handbuch der Physik Bd. XXI. Berlin 1929.